

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

POLOVODIČOVÁ KERAMIKA PRO TERMoeLEKTRICKÉ APLIKACE

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. ALŽBĚTA JEBAVÁ

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS CHEMISTRY

POLOVODIČOVÁ KERAMIKA PRO TERMoeLEKTRICKÉ APLIKACE

SEMICONDUCTING CERAMICS FOR THERMOELECTRIC APPLICATION

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

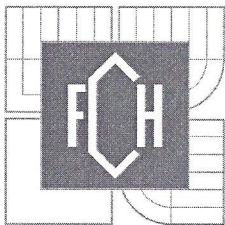
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. ALŽBĚTA JEBAVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. EVA BARTONÍČKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0871/2014	Akademický rok: 2014/15
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Alžběta Jebavá	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce:	Ing. Eva Bartoníčková, Ph.D.	

Název diplomové práce:

Polovodičová keramika pro termoelektrické aplikace

Zadání diplomové práce:

Syntéza vícesložkového systému na bázi Ca-(Mn, Co)-O pomocí různých metod (vysokoteplotní reakce v tuhé fázi, precipitace, spalovací syntézy).
Zpracování keramických prášků v hutnou a porézní keramiku.
Charakterizace připravených produktů z hlediska morfologie, fázového složení a vlastností.

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Alžběta Jebavá
Student(ka)

Ing. Eva Bartoníčková, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan

V Brně, dne 30. 1. 2015

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá oxidovými keramickými materiály vhodnými pro termoelektrické aplikace. Termoelektrickou konverzí odpadního tepla na elektrickou energii je možné například zvýšit výkon elektráren či zužít odpadní teplo z brzd nebo motoru automobilu. Oxidové keramické materiály by při nalezení vhodné struktury a optimalizaci vlastností mohly nahradit stávající materiály na bázi telluru, neboť nejsou toxické a lépe odolávají tepelným a oxidačním vlivům. Diplomová práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. Teoretická část popisuje princip termoelektrických jevů, oxidové keramické materiály a tři významné kroky zpracování keramického prášku: syntézu, lisování a slinování. Experimentální část se zabývá třemi typy syntéz kobaltitu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: vysokoteplotní tuhofázovou reakcí, citrátovou metodou a glycinovou metodou a jejich porovnáním.

Abstract

This diploma thesis is focused on ceramic materials suitable for thermoelectric applications. The thermoelectric conversion of waste heat to electricity is a suitable for raising the efficiency of power plants or uses the waste heat from the brakes or the engine in a car. If the right structure is found, oxide ceramic materials could replace materials which have been used nowadays. These materials are based on tellurium which is not environmental friendly and cannot go under oxidation and high temperature conditions as oxide materials. The diploma thesis is divided into the theoretical and experimental part. Theoretical part is describing principles of thermoelectric behaviour, oxide ceramic materials and possibilities of their synthesis and also focusing on sintering and moulding. The main point of the experimental part is synthesis of cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramic powder in three ways: solid state reaction, citrate combustion method and glycine – nitrate combustion method and characterization and comparison of their properties.

Klíčová slova

Keramické materiály, polovodičová keramika, termoelektrické aplikace, vícesložkové systémy, vysokoteplotní tuhofázová reakce, citrátová metoda, glycinová metoda, kobaltity, XRD, SEM

Key words

Ceramic materials, semiconducting ceramics, thermoelectric application, multicomponent systems, solid state reaction, citrate combustion method, glycine-nitrate method, cobaltites, XRD, SEM

Citace

JEBAVÁ, A. *Polovodičová keramika pro termoelektrické aplikace*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 73 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Eva Bartoníčková, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně za použití literárních zdrojů, které jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
Alžběta Jebavá

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala především vedoucí své diplomové práce Ing. Evě Bartoníčkové, Ph.D. za cenné rady, připomínky, čas, který mi věnovala, a ochotu, se kterou mi pomáhala řešit problémy vzniklé při vypracovávání této práce. Dále bych chtěla poděkovat projektu Centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, CZ.1.05/2.1.00/01.0012 za jehož podpory tato diplomová práce vznikla.

© Alžběta Jebavá, 2015

Obsah

Úvod	7
Teoretická část.....	8
1 Termoelektrické vlastnosti	8
1.1 Seebeckův efekt.....	9
1.2 Peltierův jev.....	11
1.3 Elektrická vodivost.....	11
1.4 Tepelná vodivost	11
1.5 Termoelektrické materiály (TE)	12
2 Oxidové keramické materiály.....	14
2.1 Rozdělení keramických materiálů	14
2.2 Vrstevnaté kobaltity	15
3 Proces zpracování keramického prášku.....	18
3.1 Syntéza keramického prášku	18
3.2 Lisování	23
3.3 Slinování.....	23
Cíle práce.....	26
Experimentální část	26
1 Seznam použitých chemikálií.....	26
2 Použité metody	27
2.1 Rentgenová difrakční analýza	27
2.2 SEM.....	27
2.3 Měření velikosti části	28
2.4 Žárová mikroskopie.....	28
2.5 Termogravimetrická analýza (TGA-DTA).....	29
2.6 Měření elektrických vlastností	29
3 Syntéza keramického prášku	29
3.1 Citrátová metoda	32
3.2 Glycinová metoda.....	34
3.3 Vysokoteplotní tuhofázová reakce	36
Výsledky a diskuze.....	37
1 Charakterizace vlastností keramického prášku.....	37
1.1 Rentgenová difrakční analýza	37
1.2 Měření velikosti částic.....	39
1.3 SEM.....	42
1.4 Žárová mikroskopie.....	46
1.5 Termogravimetrická analýza (TGA- DTA).....	51
2 Lisování a slinování.....	53
3 Zkoumání vlastností slinutého materiálu.....	54
3.1 Hustota slinutých vzorků	54

3.2	SEM.....	57
3.3	Rentgenová difrakční analýza	64
3.4	Měření elektrických vlastností	66
4	Shrnutí výsledků.....	66
5	Závěr.....	68
	Seznam použité literatury	70
	Seznam obrázků	73
	Seznam použitých zkratek.....	75
	Příloha 1	75

Úvod

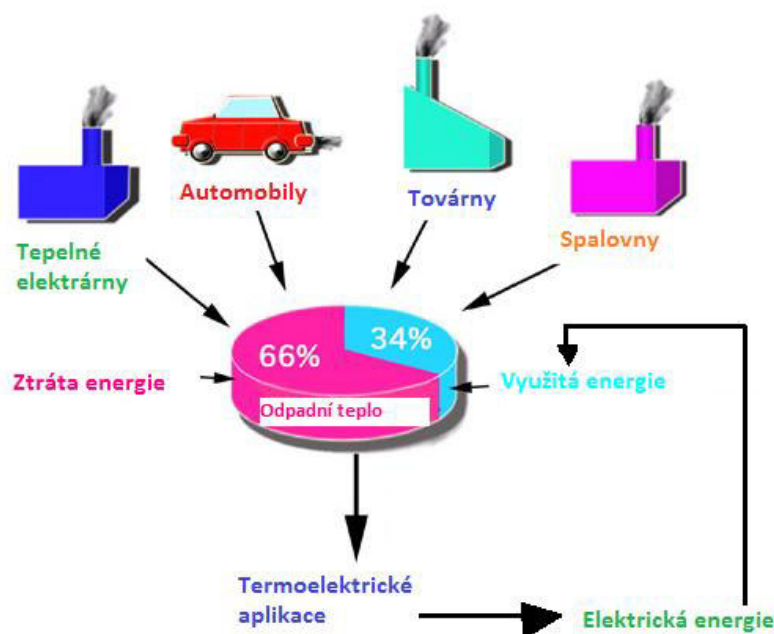
Jevy popisující termoelektrické vlastnosti jako je Peltiérův jev či Seebeckův efekt jsou známy již více než sto let. První termoelektrické generátory pro konverzi tepla na elektrickou energii byly vytvořeny již na konci 19. století. V dnešní době se jedná o běžně využívaná velmi malá zařízení na bázi například telluridu bismutitého nebo telluridu olovnatého. Jedná se o zařízení, která neobsahují žádné pohyblivé části, a proto jsou tichá, velmi málo poruchová a bezúdržbová. Nevýhodou výše uvedených materiálů je jejich nestálost při vysokých teplotách a to, že jsou zátěží pro životní prostředí. Oxidové keramické materiály byly i přes své slibné termoelektrické vlastnosti dlouhou dobu opomíjeny. Důraz na ně začal být kladen až ke konci 20. století, kdy se vědci začali zabývat vrstevnatými kobaltity Na_xCoO_2 . Výhodou oxidových keramických materiálů je jejich stálost za vysokých teplot, odolnost vůči oxidačním vlivům a skutečnou, že nejsou zátěží pro životní prostředí. Problémem přípravy oxidových keramických materiálů s vysokou účinností termoelektrické konverze je dosažení přesně kontrolované nanostruktury. Materiály pro termoelektrické aplikace musí vykazovat jak chování amorfního materiálu, tak i krystalové mřížky. S amorfním materiálem mají společnou špatnou vodivost tepla. V tomto případě jde ve většině případů o rozptyl fononů (vibrační mřížky, kterými se vede teplo). Na krystalické struktuře je závislá elektrická vodivost.

Tato diplomová práce se zabývá přípravou kobaltitu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, jehož vrstevnatá struktura vykazuje termoelektrické vlastnosti. Pro přípravu keramického prášku byly vybrány tři metody syntézy: konvenční vysokoteplotní tuhofázová reakce, méně konvenční glycinová metoda a citátová metoda. Všechny připravené prášky byly následně charakterizovány – byla popsána struktura, velikost částic a fázové složení. Z keramických prášků byly nalisovány tablety, které byly slinuty a opět charakterizovány – z hlediska hustoty, elektrické vodivosti, struktury a fázového složení. Jednotlivé syntézy byly mezi sebou porovnány.

Teoretická část

1 Termoelektrické vlastnosti

Termoelektrické chování popisuje vztah mezi teplotou a napětím. Termoelektrické materiály lze využít jako alternativní zdroje energie pro konverzi zbytkového tepla na elektrickou energii. Zařízení pro konverzi tepla na elektrickou energii se nazývají termoelektrické generátory (*Obr. 4*). Aplikace většího množství termoelektrických generátorů do průmyslu a tím i maximalizace účinnosti existujících zdrojů energie a snížení spotřeby fosilních paliv by mohla vést k redukci globálního oteplování. Dnes nejvýkonnější termoelektrické materiály obsahují toxické prvky jako je tellur nebo antimon, které se snadno oxidují v expozici s teplým vzduchem. Proto se v dnešní době pozornost stáčí k materiálům na bázi oxidů, které jsou netoxické a relativně levné. Mohly by tedy zajistit větší množství aplikací a jednodušší dostupnost termoelektrických materiálů. Doposud ale nebyla vyvinuta taková oxidová struktura, která by měla tak dobré termoelektrické vlastnosti jako výše uvedené prvky. Strukturou s dobrými termoelektrickými vlastnostmi je Na_xCoO_2 , sodík je ale těkavý a proto se nahrazuje stabilnějším vápníkem, pak se jedná o $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Testování se provádí růstem zrn na substrátech a vytvářením tenkých filmů za různých podmínek (teplota, rychlost růstu zrn, druh substrátu, tlak,...) [1, 2].



Obrázek 1: Zdroje odpadního tepla [3]

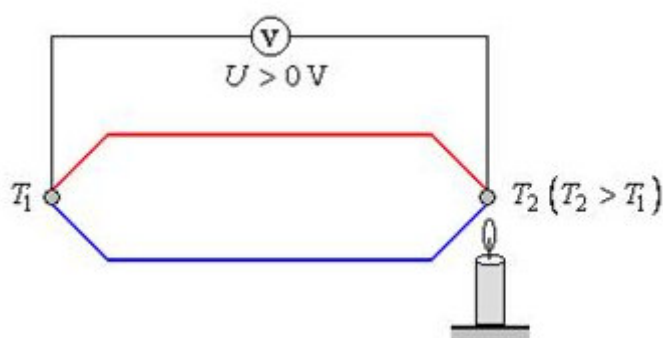
Jednou z nejslibnějších aplikací termoelektrických materiálů je jejich umístění do automobilů, kde vzniká odpadní teplo při chlazení motoru, brzdění a průchodu horkých výfukových plynů systémem. Stejným způsobem by mohla být zvýšena i účinnost elektráren. Výhodou termoelektrických generátorů je to, že pracují bez závislosti na pohybujících se částech, jsou tedy nenáročné na údržbu a pracují velmi tiše. Další výhodou je jejich velikost – jedná se o velmi malá zařízení, jejich potenciální aplikace je tedy velmi slibná [2].

Konverze tepla na elektrickou energii probíhá na základě termoelektrického jevu, který byl poprvé pozorován u termočlánků z dvou různých kovů svařených k sobě. Při zahřátí termočlánku se volné elektrony pohybovaly určitým směrem přes uzlové body, pohyb elektronů byl závislý na

různých strukturách atomových mřížek. Migrace elektronu zanechala jeden kov pozitivně nabitý (deficit elektronu) a druhý negativně nabitý. Jsou – li kovy udržovány při různých teplotách, bude napětí úměrné rozdílu těchto teplot. Tento jev je založen na Seebeckově efektu. Druhým případem termoelektrického efektu je uzavřený obvod, složený ze dvou kovů, kterými prochází elektrický proud. Jeden kov se zahřívá, druhý kov toto teplo absorbuje a tím prudce ochlazuje první kov. Tento jev popsal Peltier a lze ho využít pro termoelektrické chladicí aplikace, například chlazení komponent v PC [4].

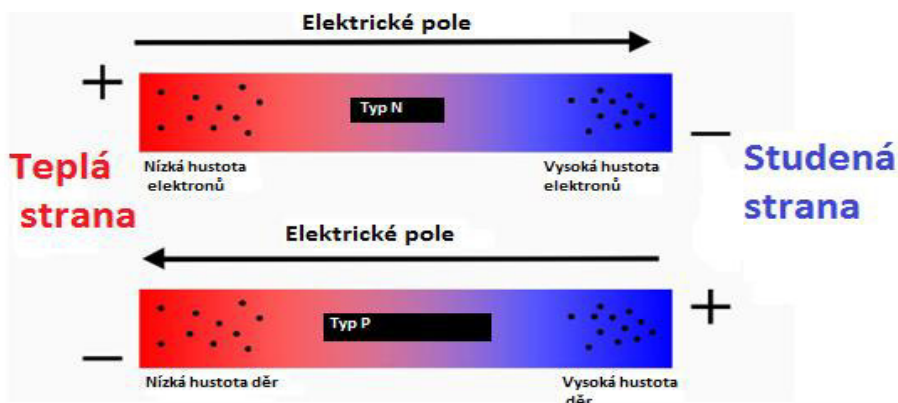
1.1 Seebeckův efekt

Seebeckův efekt je jev, který poprvé v roce 1821 popsal fyzik Thomas Seebeck. Tvoří – li dva spojené dráty z různých kovů uzavřený obvod a zahřejeme – li jeden spoj okruhu, na druhém spoji obvodu se začne vytvářet elektrický proud (viz. Obr. 2). Je tedy možné pozorovat jak termický, tak i elektrický efekt, proto se výsledný jev nazývá termoelektrický [5].



Obrázek 2: Seebeckův (termoelektrický) jev [6].

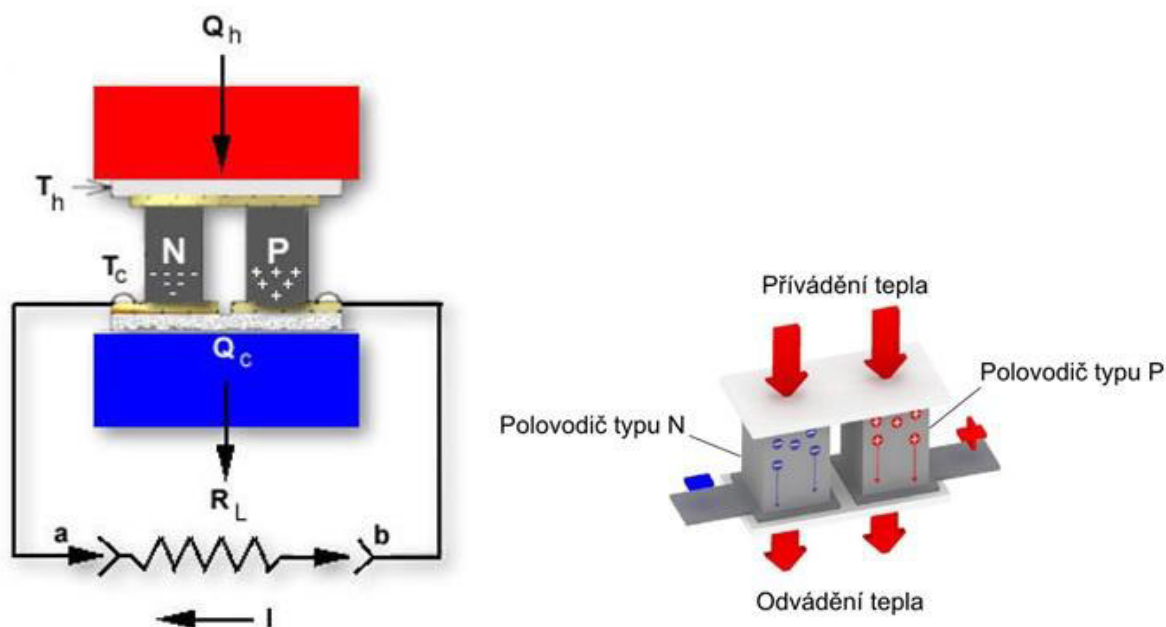
Seebeckův efekt má dvě hlavní aplikace: měření teploty a vytváření energie. V neuzavřeném obvodu lze mezi oběma spoji dvou kovů naměřit termoelektrické napětí, které je dáno rozdílem kontaktních napětí vznikajících na obou spoji daných kovů. Seebeckův koeficient závisí vždy na dané dvojici kovů. Termoelektrické napětí závisí jen na rozdílu teplot a na daných materiálech - nezávisí na způsobu vedení tepla daným materiálem a na rychlosti ohřevu materiálu[6].



Obrázek 3: Termoelektrické chování pro polovodiče typu p a n [7]

Seebeckův efekt je také základem pro termoelektrický generátor energie, který je zobrazen na Obrázku 4. Teplo je transportováno z vysokoteplotního zdroje (označen červeně), množství toho tepla je u teplejšího konce polovodiče Q_h . Teplo prochází přes termoelektrickou dvojici, která je tvořena polovodičem typu p a polovodičem typu n. V polovodiči typu n dochází k pohybu elektronů a

v polovodiči typu p k pohybu kladných děr. Tyto náboje se koncentrují u chladnějšího konce polovodiče (označen modře), kde vyniká rozdíl potenciálů a dochází ke ztrátě tepla, hodnota tepla v tomto bodě je Q_c [8,1]. Rozdíl těchto tepel odpovídá hodnotě elektrické práce: $W_e = Q_h - Q_c$.



Obrázek 4: Termoelektrický generátor [9] a termoelektrická dvojice [11]

Účinnost termoelektrického generátoru je omezena Carnotovým cyklem. Carnotův cyklus je vratný kruhový děj složený ze 4 opakujících se fází (adiabatické stlačování, izotermické rozpínání při teplotě ohříváče T_2 , adiabatické rozpínání, izotermické stlačování při teplotě chladiče T_1). Účinnost tohoto cyklu je vyjádřena buď pomocí tepla a práce, nebo pomocí rozdílů teplot:

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = \frac{W'}{Q_2} \quad \eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \quad [10].$$

Je-li obvod uzavřen, dochází k pohybu elektronů a průtoku elektrického proudu. Přívod a odvod tepla je zajištěn pomocí výměníků.

Seebeckův efekt je vyjádřen Seebeckovým koeficientem S a označuje se také jako termoelektrická síla. Je závislý na pásové struktuře daného materiálu. Jsou-li kovy udržovány při rozdílných teplotách, pak je napětí úměrné ΔT a Seebeckův koeficient je vyjádřen jako:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T}.$$

Hodnota S je pro polovodiče alespoň o dva řády vyšší než pro kovy. Efektivitu termoelektrické konverze popisuje bezrozměrná veličina ZT – tzn. „*figure of merit*“ – koeficient termoelektrické účinnosti, který je vyjádřen jako:

$$ZT = \sigma S^2 T / \kappa,$$

kde σ je elektrická vodivost, S je Seebeckův koeficient, T je termodynamická teplota a κ je tepelná vodivost. Čím vyšší ZT tím vyšší účinnost termoelektrické přeměny. Obecně platí, že termoelektrické materiály mají vysokou elektrickou vodivost, vysokou hodnotu Seebeckova koeficientu a nízkou tepelnou vodivost. Pro dosažení co nejlepších transportních vlastností je třeba optimalizovat mikrostrukturu materiálu. To je možné změnou velikostí částic (mletím), různými teplotními programy při slinování a aplikací vysokých tlaků při lisování [11,12].

1.2 Peltierův jev

Peltierův jev je opačným jevem k Seebeckově efektu fungující na stejném principu. Objevil ho v roce 1834 francouzský fyzik J. CH. A. Peltier. Uzavřeným obvodem tvořeným ze dvou různých spojených kovů protéká elektrický proud. Průchodem elektrického proudu oběma kovy se vytvoří teplotní rozdíl mezi oběma spoji. V závislosti na polaritě přiloženého napětí se bude jeden spoj ohřívat a druhý ochlazovat. Teplo je produkováno v jednom spojném bodě (uzlu) a absorbováno ve druhém. Absorpcí tepla do druhého uzlu dochází k prudkému ochlazení prvního uzlu. Tento jev se využívá pro termoelektrické chladicí aplikace [13,14].

1.3 Elektrická vodivost

Keramické materiály jsou většinou považovány za elektrické izolanty. Mnoho z nich je velmi dobrými izolátory – například materiály na bázi steatitu. Mezi keramickými materiály, ale nalezneme i supravodiče, obsahující oxidy mědi. Elektrická vodivost (σ) je vyjádřena hustotou nosičů náboje (n) a jejich mobilitou (μ):

$$\sigma = ne\mu$$

a mobilita je:

$$\mu = \frac{e\tau}{m_e},$$

kde τ je časový rozptyl mezi kolizemi částic a m_e efektivní hmotnost částice. U polovodičů musí nejprve dojít k excitaci (většinou dodáním tepelné energie) nosičů do vodivostního pásu. Hodnota elektrické vodivosti se pro polovodiče pohybuje většinou mezi 10^{-4} a 10^4 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹. Vysokých hodnot dosahují materiály, které mají buď vysokou mobilitu nosičů náboje, nebo úzký zakázaný pás, přes který musí elektrony excitovat [15].

1.4 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost (κ) popisuje transport tepla materiálem a je tvořena dvěma příspěvky: vedením tepla přes elektrony, které nesou náboj a jejich pohyb zároveň přenáší teplo skrz materiál a vibracemi mřížky (tzv. fonony).

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_E$$

Elektronová tepelná vodivost je závislá na schopnosti elektronů se volně pohybovat skrz materiál. Z toho vyplývá, že je spojena i s jejich mobilitou a jejich počtem. Pohybují-li se elektrony

těžko skrz materiál bez rozptylu, pak budou vést teplo velmi špatně. Elektronová tepelná vodivost je tedy přímo spojena s elektrickou vodivostí a může být vyjádřena Wiedemann-Franzovým zákonem:

$$\kappa_E = L\sigma T,$$

kde L je Lorenzovo číslo ($2,45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$), σ je elektrická vodivost a T je teplota. Transport tepla vibracemi mřížky (fonony) je vyjádřena:

$$\kappa_L = vCL_f,$$

kde v je průměrná rychlost fononu, C je specifické teplo, a L_f je fononová střední volná dráha. Hodnota mřížkového transportu tepla pro termoelektrické materiály by měla být co nejnižší. To znamená, že střední volná dráha fononu by měla být rovna mezioatomovému prostoru. Toho lze dosáhnout rozptylem fononů do různých frekvenčních hladin několika metodami: rozptyl kolísáním hmotnosti (smíšené krystaly), rozptyl na hranicích zrn, rozptyl na rozhraní tenkých filmů a mnohovrstevnatých materiálů a tzv. „chrastěním“, kdy mřížka obsahuje relativně slabě vázaný atom, který při zahřátí „chrastí“ a tím rozptyluje tok fononů [15].

1.5 Termoelektrické materiály (TE)

Jak již bylo uvedeno, termoelektrický jev se vyskytuje, je-li materiál vystaven teplotnímu gradientu. Teplotní gradient řídí difúzi nosičů náboje (díry a elektrony), výsledný efekt konverze tepla na elektrickou energii se nazývá Seebeckův efekt. Charakteristickou veličinou je koeficient termoelektrické účinnosti konverze ZT . Výkon materiálu je závislý na tepelné a elektrické vodivosti – je požadován minimální tepelný transport, vysoká elektrická vodivost a vysoká hodnota Seebeckova koeficientu. Hodnota tepelné vodivosti musí být nízká, aby byla zajištěna tepelná izolace zařízení. Transport tepla materiálem je obecně zajištěn buď transportem elektronů, nebo kvantovými vibracemi mřížek (fonony). Pohybují – li se hodnoty ZT kolem 1, tak je materiál vhodný pro komerční využití pro termoelektrické aplikace. Pro nanostruktury bylo dosaženo i hodnot kolem 2,5 při laboratorní teplotě. Cílem moderních výzkumů je dosáhnout hodnot okolo 3 pro materiály a za podmínek vhodných pro běžné komerční využití.

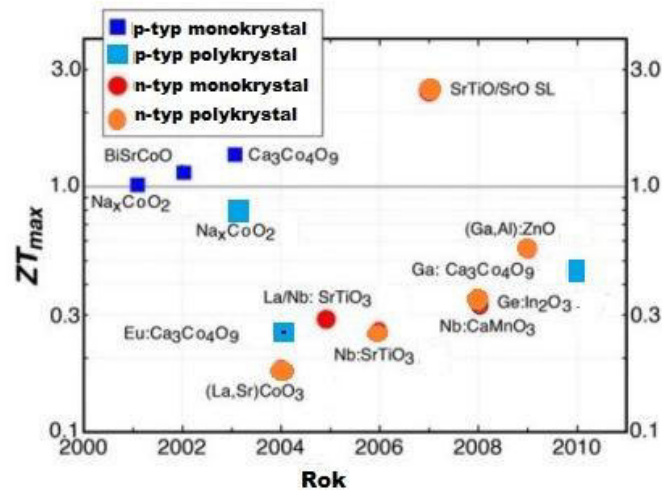
Ideální termoelektrický materiál je popsán jako fonon-sklo/elektron-krystal. To znamená, že teplo je vedeno pomocí fononů (vibrací krystalových mřížek) a je podobné vedení tepla ve skelných/amorfních materiálech a elektrické vlastnosti jsou stejné jako u krystalové mřížky. V dnešní době nejvíce studovaným TE materiálem je Bi_2Te_3 složený z hexagonálních jednotek, které se opakují a Te-Bi vrstvy jsou vázány silnými kovalentními interakcemi. Obecný postup výroby je dopování mřížky nosiči náboje (n a p dopanty) a přerušení toku fononů pevnou látkou přidáváním velkých intersticiálních atomů.

Základní typy materiálů pro TE aplikace:

- Komplexní mřížky (např. CsBi_4Te_6)
- Krystalové struktury s dopanty, které jsou velmi slabě vázány do mřížky a s rostoucí teplotou „chrastí“ – proto se v anglické literatuře označují jako chrastější. (např. MSb_3)
- Oxidy (např. NaCo_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$, SrTiO_3).
- Nanostruktury

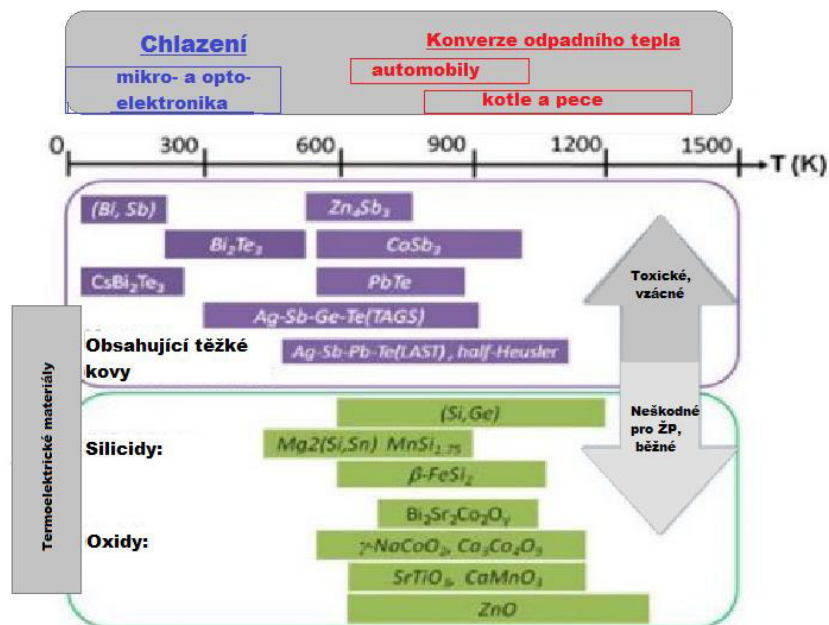
Jako slibné materiály pro termoelektrické aplikace se jeví oxidové struktury, protože mají mnoho výhod: jsou netoxické, tepelně stabilní, a odolávají oxidačním vlivům. Vrstevnaté kobaltnaté struktury NaCo_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ a jejich deriváty jsou polovodiče typu p s relativně vysokou termoelektrickou účinností. Maximální hodnota ZT pro tyto materiály se pohybuje kolem 1. Obsahují

vrstvy CoO_2 , které slouží jako efektivní médium pro transport elektronů a velké atomy mezi vrstvami (Ca, Na), které rozptylují fonony vedoucí teplo [16]. Vlastnosti polovodičů typu n připravených z oxidů nejsou tak dobré jako u polovodičů typu p. Jedná o materiály jako $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$ a SrTiO_3 (vrstevnatá struktura) a koeficient termoelektrické účinnosti je menší než 1, je tedy třeba tyto materiály ještě vylepšovat [17].



Obrázek 5: Oxidové materiály pro termoelektrické aplikace, rok objevení a maximální naměřené hodnota ZT [27].

Nejvýznamnější aplikací termoelektrických materiálů jsou fotovoltaické články, radioizotopové termoelektrické generátory, automobilové termoelektrické generátory a energy harvesting zařízení, která se používají například k napájení senzorů a využívají teplotní gradienty s pomocí velmi malých termoelektrických modulů a generátorů [1,13,18].



Obrázek 6: Termoelektrické materiály, rozdělení aplikace dle teplotního rozsahu [19].

2 Oxidové keramické materiály

Keramika, respektive keramický materiál je definován jako anorganický, nekovový, soudržný a ve vodě téměř nerozpustný materiál s krystalickým charakterem a s obsahem kovových a nekovových prvků. Pojem „keramika“ vychází z řeckého „keramikos“ – hliněný. Ještě zhruba před 50 lety byly za keramiku považovány pouze tradiční materiály vycházející z jílu. V dnešní době dochází v této oblasti k širokému rozmachu a jsou vyvíjeny nové materiály pro velmi specifické aplikace. Keramické materiály se většinou připravují z práškových prekurzorů pomocí: tuhofázové reakce „*heat and beat*“ (opakované kalcinace a mechanické tření), syntézy založené na chemické reakci a chemické cesty přípravy. Keramické výrobky vznikají tak, že plastická hmota je vytvarována do požadovaného tvaru a slinuta (nad 700 °C) tak, že vznikne hutný pórovitý materiál [20].

Materiál je popisován atomovou strukturou, vazbami, krystalovou strukturou a makroskopickým chováním. Významnými vlastnostmi keramiky je teplota tání, teplotní roztažnost, tepelná vodivost, modul pevnosti a tepelná kapacita. Vlastnosti pozorované u daného materiálu závisí na jeho konkrétní aplikaci, u některých aplikací může být klíčovou vlastností tepelná roztažnost a pevnost, zatímco jinde může být zásadní teplota tání a vodivost. Keramické materiály jsou většinou složeny ze dvou a více prvků. Krystalická struktura je tedy mnohem komplexnější než u kovů. Vyskytují se zde jak zcela iontové vazby (mezi kovovým a nekovovým prvkem), tak i kovalentní. V některých typech krystalů můžeme najít i oba typy vazeb zároveň. Krystalickou strukturu materiálu ovlivňují dvě charakteristiky: velikost náboje jednotlivých iontů a relativní velikost kationtů a aniontů. Celkový náboj krystalu musí být vždy neutrální – náboje se tedy musí navzájem vyrovnávat. Stablním uspořádáním krystalu je kationt, který se dotýká aniontů, které ho rovnoměrně obklopují. Stabilita komplexu se určuje poměrem poloměru kationtu a aniontu (r_k/r_a), z čehož dále vychází i koordinační číslo a koordinační geometrie [21].

2.1 Rozdělení keramických materiálů

Keramické materiály lze rozdělit dle mnoha hledisek, například po slinutí lze pozorovat pórovitost měřením nasákavosti střepe (keramika slinutá, hutná, pórovitá,...), dále dle struktury (hrubá a jemná keramika), dle použití výrobků (stavební, zdravotnická,...). Pro tuto práci bylo jako nejvhodnější vybráno zcela obecné rozdělení na 3 skupiny:

- Dle výsledného minerálu (například: keramika korundová (korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, romboedrická soustava))
- Dle chemické třídy
Rozdělení materiálů dle třídy chemických sloučenin, které se v materiálu vyskytují – oxidová keramika (zirkoničitá ZrO_2 , titaničitá – TiO_2) a neoxidová keramika (SiC , Si_3N_4 ,...)
- Tradiční a pokročilé keramické materiály

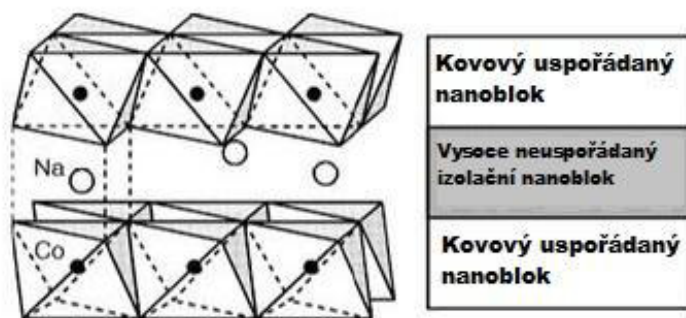
Tradiční keramické materiály vycházejí z přírodních surovin. Do této skupiny patří stavební, sanitární, užitková či umělecká keramika. Pokročilé keramické materiály se vyrábějí z velmi čistých vstupních surovin a jedná se o tzv. konstrukční keramiku (řezné materiály, aplikace v elektrotechnice, bio keramika, termoelektrické aplikace...) Tradiční keramické materiály jsou získávány z minerálů a mohou mít velmi mnoho podob v závislosti na složení původního minerálu. Klasické materiály též velmi často obsahují velké množství skelné fáze a nečistot. Oproti tomu pokročilé keramické materiály jsou fázově čisté oxidy připravované z chemikálií o vysoké čistotě. Tyto materiály mohou být

jedno nebo více fázové, ale zásadně fázově čisté – to znamená, že neobsahují významné množství (<0,5% w/w) sklené fáze nebo nečistot. Vysoká cena těchto materiálů způsobuje, že jsou využívány pro specifické účely – optimalizace výkonu systému (výběr materiálu vždy závisí na poměru cena-výkon). Proto existuje spousta specifických materiálů pro velmi speciální aplikace (1 materiál – 1 použití, např. NASA) [20].

2.2 Vrstevnaté kobaltity

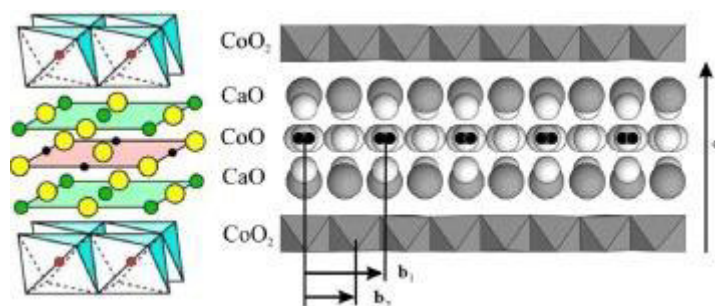
Vrstevnaté kobaltity jsou keramické oxidové materiály s dobrými termoelektrickými vlastnostmi. Keramické materiály byly z hlediska využití pro termoelektrické aplikace dlouho opomíjeny. Kobaltity byly původně zkoumány jako potencionální supravodiče. Až v roce 1997 bylo náhodou objeveno, že monokrystal Na_xCoO_2 vykazuje vysoký Seebeckův koeficient ($100\mu\text{V/K}$ při 300 K) při nízkých hodnotách odporu ($200\mu\Omega/\text{cm}$ při 300 K) a relativně nízké tepelné vodivosti. Vrstevnaté kobaltity zahrnují Na_xCoO_2 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ a jejich deriváty a dopované modifikace, které jsou polovodiči typu \bar{u} a jejich maximální hodnota ZT je jedna nebo vyšší. Krystaly s vrstevnatou strukturou tvořené více druhy vrstev jsou považovány za „super mřížky“. Ty jsou většinou tvořeny střídajícími se izolujícími a vodivými vrstvami a měli by poskytovat ideální termoelektrické vlastnosti [24,25,26].

Na_xCoO_2 byl poprvé syntetizován a popsán jako NaO_2O_4 v roce 1970 vědci Jansenem a Hoppem, v 80. letech 20. století naměřil Moleda na krystalu $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$ vysokou termoelektrickou sílu a nízký odpor. Jak již bylo uvedeno, tento materiál byl zařazen mezi vhodné materiály pro termoelektrické aplikace až v roce 1997. Bylo prokázáno, že termoelektrické chování se u Na_xCoO_2 projevuje při stechiometrickém poměru $x = 0,5-0,75$. Při nižších hodnotách materiál vykazuje za určitých podmínek supravodivost. Problémem Na_xCoO_2 je těkavost sodíku na vzduchu, proto byl atom sodíku nahrazen stabilnějším vápníkem. [27]



Obrázek 7: Uspořádání struktury Na_xCoO_2 [27]

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ je polovodič typu \bar{p} , to znamená, že ve valenčním pásu obsahuje mobilní díry. Má vrstevnatou strukturu tvořenou vrstvami CoO_2 uspořádaných v různých směrech vzhledem k ose C (Obr. 7), atom kobaltu je obklopen šesti atomy kyslíku v oktaedrické konfiguraci, další vrstva je tvořena destičkami $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}$ se strukturou podobnou kamenné soli (kubická krystalová mřížka)[27].

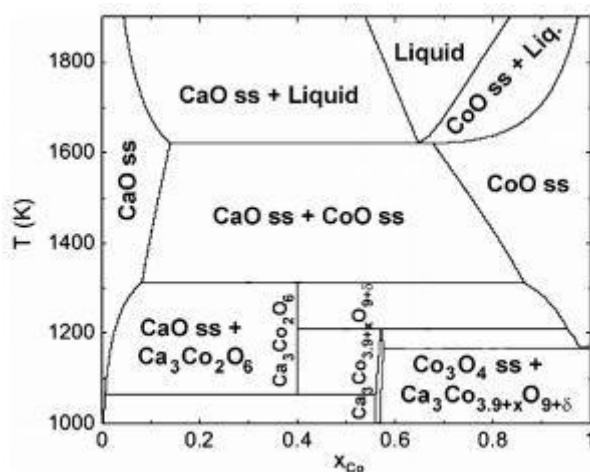


Obrázek 8: Struktura $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [25]

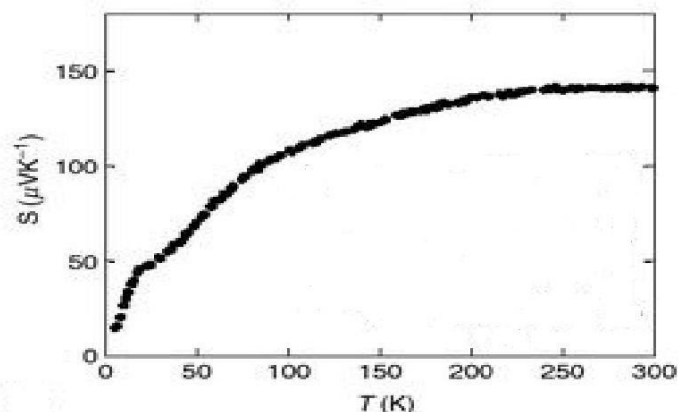
Dvě různá uspořádání kobaltu hrají důležité role pro termoelektrické chování materiálu: poskytují nosiče náboje pro vrstvu CoO_2 a vedou díry podél vrstvy CoO_2 a právě transport děr má velký význam na termoelektrické chování [27]. Vzhledem k tomu, že se jedná o dvě struktury a minimálně jeden parametr mřížky se liší, nejsou výsledné stechiometrické koeficienty celočíselné [28].

Hodnota termoelektrické účinnosti pro monokrystal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ byla stanovena téměř na 0,87 při 700 °C, což znamená, že má materiál velký potenciál pro termoelektrickou konverzi [29].

Na druhou stranu polykrystalický materiál má hodnotu termoelektrické účinnosti relativně nízkou. Klíčem k úpravě této hodnoty by mohla být příprava prášků s přesnou nanostrukturou [30]. Pro slinuté polykrystaly dopované Bi byla hodnota Seebeckova koeficientu naměřena na 110 – 150 $\mu\text{V/K}$ [27]. Je vhodný pro konverzi odpadního tepla na elektrickou energii, na solární termoelektrické generátory a do chladících zařízení [22,23].



Obrázek 9: Fázový diagram pro Ca-Co-O v kyslíkové atmosféře, adaptováno z práce Sedmidubského [31]

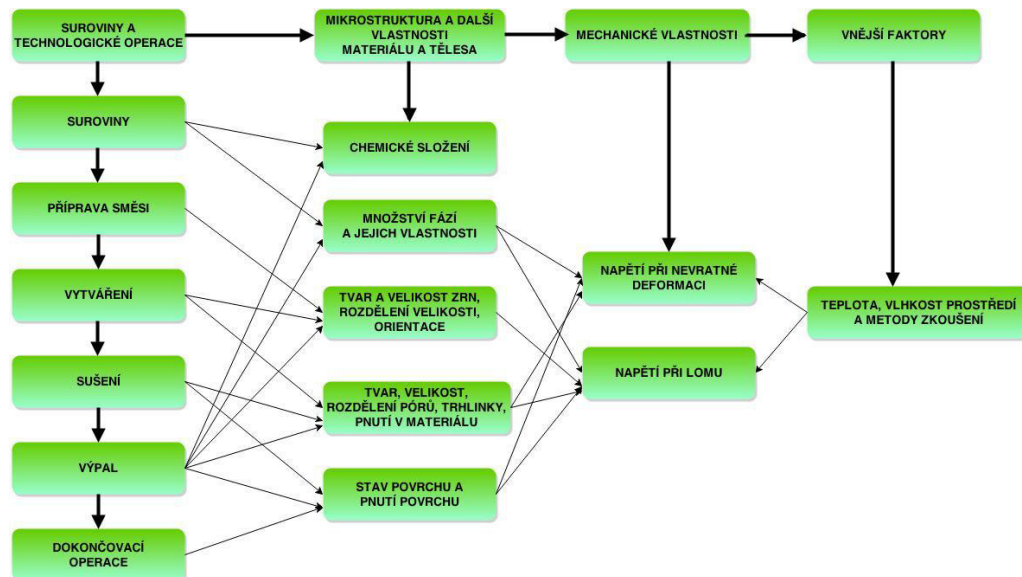


Obrázek 10: Závislost Seebeckova koeficientu na teplotě pro polykrystalický systém $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$, adaptováno z práce Madreho [31]

V ideálním případě by bylo možné přirovnat strukturu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ k perovskitové struktuře. Perovskity, respektive perovskitové struktury, jsou materiály se stejnou krystalickou strukturou jakou má oxid vápenato - titaničitý CaTiO_3 , známý jako minerál perovskit. Obecná chemická struktura perovskitových látek je ABO_3 , kde A a B jsou dva kationty s velmi rozdílnou velikostí a O je kyslíkový aniont, který je navázán na oba kationty. Atom A je větší než atom B. V přírodě jsou tyto struktury velmi rozšířené, neboť je známo, že 90% kovových prvků je schopno tvořit stabilní oxidy v tomto uskupení. Kationty A a B je možné částečně substituovat jinými prvky za vytvoření struktury $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-x}\text{B}'_x\text{O}_{3-\delta}$. Perovskitové struktury jsou odolné za různých podmínek a mají unikátní chemické a fyzikální vlastnosti, mezi nejdůležitější patří elektromechanické vlastnosti. Vykazují ferroelektrické, dielektrické, pyroelektrické a piezoelektrické chování. Jedná se o materiály, které lze využít jako supravodiče a které jsou vhodné i pro přípravu materiálů pro termoelektrické aplikace [4].

3 Proces zpracování keramického prášku

Jednotlivé kroky zpracování, jejich návaznost a závislost mezi nimi popisuje *Obrázek 11*. Tato kapitola se zaměřuje na popis tří nejdůležitějších kroků zpracování: syntéza keramického prášku, lisování a slinování. Syntéza a slinování ovlivňují výslednou strukturu keramického materiálu a lisování má vliv na vznik defektů.



Obrázek 11: Proces zpracování keramického prášku – návaznost, přepracováno z: Hanykř: Speciální technologie keramiky 1 [32]

3.1 Syntéza keramického prášku

Tradiční keramické materiály mají menší specifické nároky, prášek může být chemicky nehomogenní a mikrostruktura je velice komplexní. Na pokročilé keramické materiály jsou kladeny vysoké nároky z hlediska mikrostruktury a chemického složení. Pokročilý keramický prášek je charakterizován velikostí částic, distribucí velikosti částic, tvarem částic, aglomerací prášku, chemickým a fázovým složením a strukturou a chemismem povrchu částic. První čtyři charakteristiky nejvíce ovlivňují zpracování prášku a mají vliv na strukturu slinutého materiálu.

Velikost částic nejvíce ovlivňuje slinování, jsou – li částice menší než 1 μm , tak je možné dosáhnout vysokých hodnot densifikace v běžném čase (v řádu hodin). Jsou – li částice větší než 1 μm , tak není možné použít koloidní způsoby zpracování prášku. Dle distribuce velikostí částic dělíme prášky na polydisperzní a monodisperzní. U polydisperzních prášků je distribuce velikostí částic široká. To sice vede k vysoké hustotě syrového dílu, ale nelze kontrolovat mikrostrukturu během slinování – velká zrna se slinují rychleji na úkor malých zrn a nelze tak dosáhnout vysoké hustoty. V případě úzké distribuce (monodisperzního prášek) je lépe kontrolovatelná mikrostruktura. Aglomeráty vedou k heterogenní hustotě v syrovém stavu. To způsobuje nerovnoměrné slinování při výpalu, které vede k rozdílnému smrštění, jehož výsledkem jsou póry a praskliny.

Požadované vlastnosti prášku tedy jsou:

- úzká distribuce velikosti částic (monodisperzní prášek)
- ideálním tvarem jsou sférické částice
- žádná nebo nízká aglomerace
- velmi čisté chemické složení
- jednofázové složení

Metody syntézy keramického prášku lze rozdělit na chemické a mechanické. Mechanické metody přípravy jsou spojovány spíše s tradičními keramickými materiály, i když se v dnešní době pozornost věnuje vysokorychlostnímu mletí, při kterém je možné připravit velmi jemný prášek. Mletí se také používá po chemických metodách pro úpravu fyzikálních vlastností materiálu (úprava velikosti částic, rozemletí aglomerátů, úprava distribuce velikosti částic) [33]. *Tabulka 1* popisuje metody syntézy keramického prášku i jejich výhodami a nevýhodami:

Tabulka 1: Přehled běžných druhů syntézy keramických prášků [33]

Metoda přípravy chemického prášku		Výhody	Nevýhody
Mechanické			
Mletí		Levné, široký rozsah použití	Omezená čistota a homogenita materiálu, velké částice
Mechanicko-chemická syntéza		Jemný prášek, vhodné pro neoxidové materiály, nízkoteplotní způsob přípravy	Omezená čistota a homogenita materiálu
Chemické			
Vysokoteplotní tuhofázová reakce	Rozklad Reakce v pevné fázi	Levné, jednoduchá instrumentace	Aglomeráty prášku, omezená homogenita pro multikomponentní materiály
Kapalné roztoky	Precipitace Odpařování rozpouštědla (vymražování,...) Polymerační metody (sol-gel, Pechini, citrátová metoda, glycino – nitrátová metoda)	Vysoká čistota, malé částice, kontrola složení, chemická homogenita	Drahé, nevhodné pro neoxidové materiály, vznik aglomerátů
	Nevodné roztoky	Vysoká čistota, malé částice	Nevhodné pro neoxidové materiály
Reakce v plynné fázi	Reakce plynná – pevná fáze	Levná metoda, vhodná pro velké částice	Nízká čistota materiálu
	Reakce plynná – kapalná fáze	Vysoká čistota, malé částice	Drahá, omezený rozsah využití
	Reakce mezi plyny	Vysoká čistota, malé částice, levná pro oxidy	Drahá pro neoxidové materiály, vznik aglomerátů

- *Mletí*

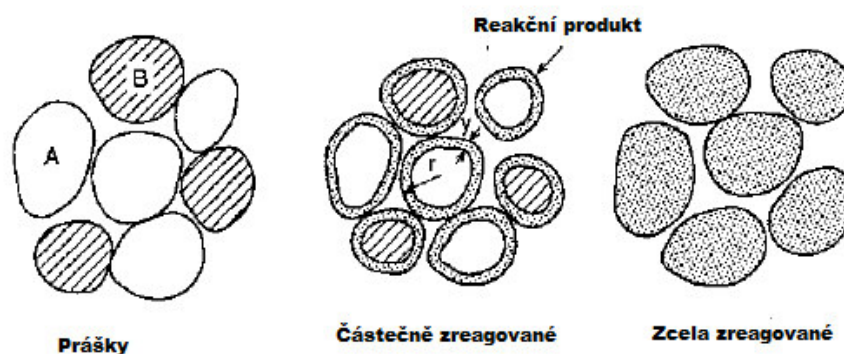
Mletím se z velkých částic získávají malé. Jedná se o energeticky náročný proces. Rychlost mletí je definována množstvím nového vytvořeného povrchu na jednotku hmotnosti částic za jednotku času. Během procesu mletí na částice působí na kontaktních plochách mechanické napětí způsobené stlačováním, smykem a nárazy na ostatní částice a na mlecí média. Mechanické napětí vede k elastickým a neelastickým deformacím a je-li překročena pevnost částice, dochází k lomu. V důsledku mechanické energie dochází nejen ke změně povrchu částic, ale také k změnám fyzikálních vlastností (neelastická deformace, zvýšení teploty, přeuspořádání krystalové mřížky). Mohou se vyskytovat i změny chemických vlastností (zejména vlastnosti povrchu částic). Pro různé velikosti částic se používají různé druhy mlýnů – pro malé částice mezi 1 a 10 μm například kulové a vibrační mlýn, pro větší částice například tryskové mlýny [33,34].

- *Mechanicko – chemická syntéza*

Mechanicko-chemická syntéza je vhodná pro přípravu malých množství keramického prášku. Na rozdíl od mletí, kde dochází pouze k fyzikálním změnám, může působením vibrací a zahřívání docházet i chemickým změnám. Syntéza se provádí ve speciálních mlýnech typu Spex [33].

- *Vysokoteplotní tuhofázová reakce*

Vysokoteplotní tuhofázová reakce je opakované mletí a kalcinace sloučenin navážených v přesném poměru tak, aby postupnými rozklady látek a následnými reakcemi mezi nimi vznikl produkt požadovaného složení. Vhodného fázového složení se dosahuje různými teplotami kalcinace. Anglicky je tato metoda označována jako „heat and beat“. Jedná se o způsob vhodný pro přípravu oxidů, i komplexních, rozkladem uhličitánů, hydroxidů, dusičnanů, siřičitanů, atd. [33].



Obrázek 12: Schéma tuhofázové reakce [33]

- *Příprava na mokré cestě*

Z roztoků se keramický prášek získává dvěma způsoby: odpařením kapaliny nebo precipitací přidavkem látky, která reaguje s roztokem.

- *Odpaření kapaliny*

Postupné odpařování kapaliny způsobuje nukleaci a růst částic materiálu. Postup se dá přirovnat k běžné krystalizaci soli z roztoku – požadujeme – li jemné částice, musí být

nukleace rychlá a růst zrn pomalý. Tohoto stavu se dosahuje vhodným „rozstříkáváním“ roztoku na malé kapičky, k tomu se používají tyto metody: sprejové sušení (pomocí fluidního atomizéru je roztok rozstříknut do malých kapek a vháněn do sušící komory, vysušené částice jsou unášeny pryč ze sušící komory proudem vzduchu, kde jsou sbírány), sprejová pyrolýza (využívá se vysokých teplot a reaktivní (oxidační atmosféry), takže v jednom kroku dochází k odpaření, precipitaci, sušení, rozkladu a následnému slinutí nové struktury), vymrazování (kapičky, které vznikají v atomizéru se vymrazují kapalným dusíkem) [33,35].

Spalovací polymerační metody

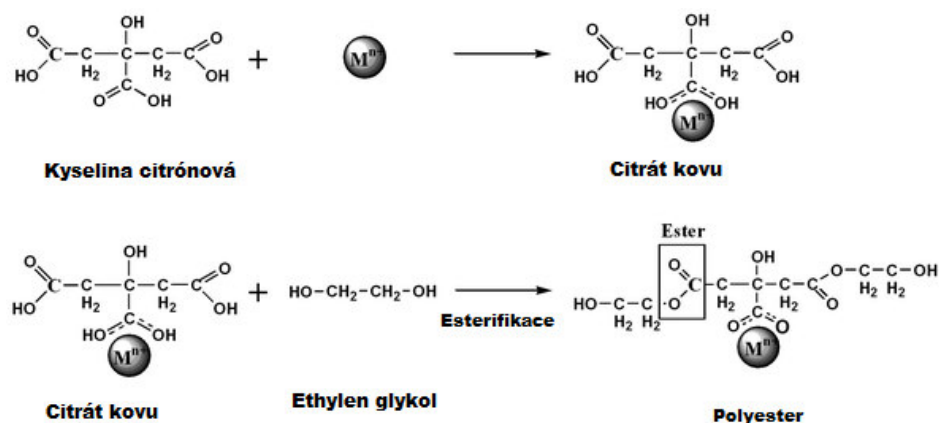
Tyto metody jsou vhodné pro tvorbu komplexních oxidů a je možné dosáhnout vysokého stupně chemické homogenity. Ke smíchání a reakci komponent dochází díky polymerizaci roztoku. Prášek získaný z gelu může obsahovat „shluky“ a těžké složky a je tedy třeba materiál mlet a kalcinovat, aby bylo dosaženo požadovaných charakteristik. Výhodou všech níže uvedených metod je, že se dají provádět za laboratorní teploty bez extrémních podmínek. U následujících metod se využívá polymerizace a vzniku gelu pro získání prášku:

- Metoda sol-gel

Hydrolýzou, kondenzací a gelací vzniká gel alkoxidu kovu, který se vysuší a tím vznikne keramický prášek. Nejvýznamnějším krokem metody je sušení, které musí být pomalé. Vysušený gel se dále mele a kalcinuje [33].

- Pechiniho metoda

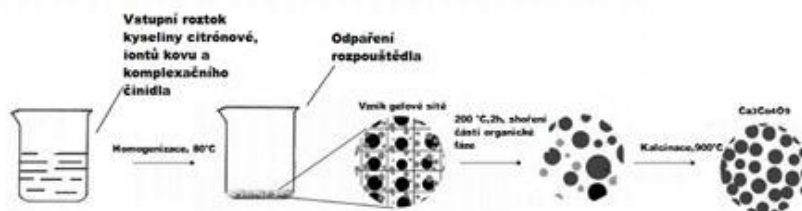
Původní Pechiniho metoda byla vyvinuta americkým vědcem Maggiem Pechinim v roce 1967 pro přípravu sloučenin titanu a niobu pro nanášení tenkých filmů na kondenzátory. Následně byla upravena pro laboratorní přípravu multikomponentních jemně disperzních oxidových materiálů. Jedná se o metodu syntézy vysoce homogenního materiálu zahrnující tvorbu komplexu a produkci polymerního gelu jako meziproduktu. Jde o modifikaci metody sol-gel s tím, že k tvorbě kovového komplexu a polymeraci organické fáze dochází in situ. Iont kovu je intenzivně vmícháván do roztoku, který je kontrolovaně transformován na gel, poté je odstraněna polymerní matrice a dojde ke tvorbě oxidového prekursoru s vysokým stupněm homogenity. Zdrojem atomu iontu pro Pechiniho metodu bývají dusičnany, uhličitany nebo alkoxidy. Ionty kovu tvoří ve vodném prostředí komplex s α -karboxylovou kyselinou (například kyselina citrónová). Vzniklý komplex se zahřívá s polyhydroxyalkoholem (například polyetylen glykol) a při 100 °C začíná probíhat polyesterifikace. Poté je odpařena přebytečná voda a vzniká transparentní citrátový gel. Nad 400 °C gel se gel oxiduje a začíná pyrolýza polymerní matrice, která je tímto způsobem odstraněna. Odstraněním matrice vzniká amorfni oxid a uhlíkatý prekursor, který je třeba dále zahřívát (kalcinovat), aby došlo ke tvorbě požadovaného materiálu. V dnešní době se Pechiniho metoda využívá pro syntézu dielektrických, fluorescentních a magnetických materiálů, vysokoteplotních supravodičů a k tvorbě tenkých oxidových filmů.[36,37].



Obrázek 13: Schéma Pechiniho metody [38]

■ Citrátová metoda

Citrátová metoda vychází z Pechiniho metody. Kyselina citrónová vytváří s ionty kovů citrátové komplexy. Pro lepší stálost komplexu lze využít komplexační činidla, jako je například EDTA. Výhodou této metody je, že lze získat čistý, homogenní produkt v jediném kroku. Dusičnany kovů jsou rozpuštěny v roztoku kyseliny citrónové, pH je udržováno okolo 6, aby nedošlo k předčasné precipitaci. Roztok je zahříván na 75 °C, dokud se nevytvoří viskózní kapalina obsahující vícesytné chláty, zahřáním na 200 °C dojde k pyrolýze organické složky a tím i vzniku oxidového prekursoru keramického prášku. Kalcinací na 900° se vytvoří krystalický prášek o požadované struktuře a složení [39].



Obrázek 14: Schéma citrátové metody

■ Glycino-nitrátová metoda

Jako první popsal glycino-nitrátovou spalovací syntézu pro oxidové keramické materiály v roce 1990 L.A. Chick. Glycino-nitrátová metoda je jednou ze spalovacích metod pro přípravu keramického prášku. Vstupní suroviny tvoří dusičnany kovů a glycin. Jejich reakční poměr G/N je označován jako poměr paliva a oxidovadla, kde glycin je palivem a NO_3^- skupiny oxidovadlem (anglicky se tento poměr označuje jako „fuel and oxidation ratio“). Poměr reaktantů ovlivňuje teplotu plamene (ta se obvykle pohybuje mezi 1100 – 1450 °C, ale může být i vyšší), rychlost spalování, morfologii a složení výsledného prášku. Poměr, při kterém dojde k dokonalému spálení je označován jako „fuel rich“ a většinou se jedná od 1,5 nebo 2 x stechiometricky větší množství glycinu [53]. Vstupní suroviny jsou rozpuštěny ve vodě. Odpařením vody z roztoku dusičnanů kovů a glycinu vzniká vysoce viskózní samozápalná hmota. Glycin tvoří komplex s kovy a tím zabraňuje předčasné precipitaci iontů kovů do vody, tím je

také dotaženo dobré chemické homogenity. Zároveň slouží jako palivo při samovznícení gelu v momentě, kdy je oxidován ionty dusičnanů. Produktem vysoce explozivní exotermní reakce je velmi jemný prášek, proto na rozdíl od citrátové metody není třeba produkt dále mlet. Jemné struktury a krystalové struktury je dosaženo díky vysoké teplotě během reakce [40].

- *Reakce v plynné fázi*

Posledním typem syntézy je reakce v plynné fázi. Výhodou reakcí v plynné fázi je, že je možné připravit jak oxidové, tak i neoxidové keramické prášky o vysoké homogenitě a nízkém stupni aglomerace. Mezi nejvýznamnější produkty patří Si_3N_4 a SiC [33].

3.2 Lisování

Před samotným lisováním je třeba připravit materiál, tak aby měl vhodné granulometrické složení. Jemné prášky se granulují předlisováním, peletizací nebo rozprašovacím sušením. Rozlišujeme dva druhy lisování – pístové a izostatické ze suché směsi a přetokové z polosuché směsi.

- *Pístové lisování*

Při pístovém lisování v ocelových formách dochází současně k uspořádávání částic a deformaci a lomu částic. Částice se uspořádávají ve směru lisovací síly a to vede ke zvýšení objemové hmotnosti vylisku. Na objemové hmotnosti vylisku závisí skutečná pórovitost a smrštění výrobku, a tedy i jeho mechanická pevnost. Uspořádávání částic je ovlivněno velikostí a rozdělením, distribucí a tvarem částic. Deformace a lom částic jsou způsobeny vzájemným třením částic, deformované částice snadněji vyplňují prostor formy. Cílem lisování je získat co nejvyšší objemovou hmotnost s rovnoměrným rozdělením. Ta roste zvyšováním lisovacího tlaku, zvětšováním velikosti částic (sytné hmotnosti), zmenšením tvrdosti a pevnosti agregátů a zmenšením rychlosti zalisování. Při jednoosém lisování suchého materiálu vznikají vlivem tření částic materiálu o stěny formy nerovnoměrnosti v tlaku. Ty se snižují přidávkou lisovacích přísad.

- *Izostatické lisování*

Izostatické lisování je obdobou pístového lisování v mokré formě. Využívá se pro lisování dílů, které mají vysoký poměr tloušťky a průměru (h/d). Výstupem jsou vylisky s rovnoměrnou hutností a vysokou objemovou hmotností.

- *Přetokové lisování*

U přetokového lisování se lisovací tlak upravuje konstrukcí formy a mezi toku lisované směsi (množstvím vlhkosti nebo lisovacích přísad). Zhutňování probíhá nejprve vytlačováním vzduchu a poté vody. Tímto způsobem lze vyrábět vylisky komplikovaných tvarů s nízkými nároky na přesnost rozměrů.

Speciálním typem lisování je žárové lisování, které probíhá v grafitových formách za vysokých tlaků a teplot ($1200-2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) a je vhodné pro přípravu hutných oxidových dílů [32].

3.3 Slinování

Slinování je fyzikální děj řízený rychlostí transportu pevné látky. Cílem slinování je získat tvrdý, málo porézní díl se souvislou mikrostrukturou. Předpoklad výsledných vlastností vychází z nastavení kontrolovatelných parametrů slinování (teplota, čas, prostředí a velikost částic keramického

prášku). Slinování lze rozdělit do tří po sobě jdoucích fází, které nejsou striktně oddělené a vzájemně se překrývají. Chování keramického prášku v jednotlivých fázích je ovlivněno morfologií zrn prášku a porositě.

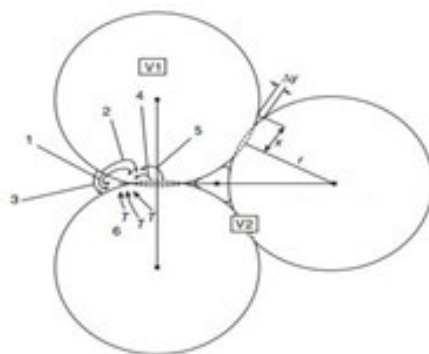
- *Počáteční fáze* začíná ve chvíli, kdy se mezi částicemi začínají formovat krčky, které rostou a jsou pozorovatelné. Na konci počáteční fáze kontaktní plocha mezi částicemi vzroste až o 20 %. Dochází k mezičásticovému průniku, zhutnění je pouze malé, objevuje se výrazný pokles specifického povrchu a hranice zrn mezi částicemi zůstávají na kontaktních plochách kvůli povrchovému napětí
- *Střední, přechodná fáze* je charakterizována méně, či více souvislou sítí pórovitých kanálků podél hran zrn. V této fázi zrna rostou a kanálky se zmenšují, dochází k největšímu zhutnění a růstu kontaktních ploch.
- *Finální fáze.* Pórovité kanálky se nadále zmenšují a tvoří uzavřené izolované sféroidy a podíl objemu pórů se blíží nule. Problémem v této fázi je uzavírání molekul plynů do pórů. Soubor podmínek a poměrů, při nichž výpal probíhá, se nazývá režim výpalu. Jedná se především o závislost průběhu teploty na čase, dále pak také atmosféře v peci, rychlosti a charakteru proudění tepla a tlakových poměrech. Rychlost ohřevu a chlazení jsou určovány velikostí a tvarem výrobku, zejména tloušťkou střepe. Grafickým znázorněním závislosti teploty na čase je pálicí křivka. Ta musí být zvolena tak, aby byla rychlost ohřevu byla vhodná pro daný materiál a zároveň, aby byl výpal co nejrychlejší a tím i ekonomický. Prostředí v peci musí podporovat průběh fyzikálních, fyzikálně – chemických a chemických pochodů, které probíhají v páleném střepe.

Celkový stav systému je daleko od rovnovážného stavu, proto hnací síly procesu vycházejí z přebytku volné energie. Hnací silou slinování je tedy redukce volné energie – termodynamická hnací síla. Přebytek této energie opouští kompaktní prášek kvůli velké ploše povrchu a defektům.

Některé techniky přípravy prášku, jako například mletí, způsobují nárůst výskytu defektů. Ve většině případů vede vysoká koncentrace defektů k rychlejšímu slinování způsobené rychlejší difúzí. Z toho důvodu může proces odstraňování defektů zvýšit hnací síly slinování.

Pro amorfní materiály, u kterých dochází k transportu hmoty v celém objemu, se používá viskózní slinování, z důvodu neexistujících hranic mezi zrny. Toto slinování je rychlejší. Pro krystalické materiály je vhodným mechanismem tuhofázové slinování. Tuhofázové slinování má mnoho charakteristik podobných s viskózním slinováním, liší ve dvou hlavních bodech:

- Slinování se neúčastní celé tělo dílu jako u viskózního slinování. Transport hmoty je vysoce lokalizován a vyskytuje se v okolí pórů. To vede k tomu, že mechanismus je závislý na zdroji a směrech pohybu hmoty. Zdrojem hmoty jsou povrch, hranice zrn a lineární defekty.
- Defekty jsou kontaktními místy pro transport hmoty. U amorfních látek je celá pevná fáze součástí transportu hmoty [41].



Obrázek 15: Šest způsobů transportu hmoty mezi částicemi [41]

Všechny mechanismy vedou ke tvorbě krčků. Ke zhutňování dochází pouze v mechanismech 4 až 6. Mechanismy jsou popsány v *Tabulce 2*.

Tabulka 2: Mechanismy transportu hmoty mezi částicemi během slinování [41]

Mechanismus č.	Transportní dráha	Zdroj atomů	Místo slinování	Zhutňování
1	Povrchová difúze	Povrch	Krček	Ne
2	Mřížková difúze	Povrch	Krček	Ne
3	Transport par	Povrch	Krček	Ne
4	Hraniční difúze	Rozhraní	Krček	Ano
5	Mřížková difúze	Rozhraní	Krček	Ano
6	Mřížková difúze	Dislokace	Krček	Ano

Střední fázi slinování dochází k zakulacování pórů. Finální fáze tuhofázového slinování je z geometrického hlediska nejjednodušší. Pór je izolovaný a měl by se nacházet na uzlu čtyř zrn. Porosita je modelována jako rovnoměrně tvarované trhliny (dutiny) na hranách zrn. V této fázi se při praktickém používání vyskytují dva problémy:

- Abnormální růst zrn, kvůli kterému zůstávají póry uvnitř zrn.
- Uzavírání molekul plynů do pórů. Když se tlak v plynu v pórech vyrovná tlaku okolního povrchu, tak se póry již nesmršťují.

Tuhofázové slinování je řízeno transportem hmoty. Transport hmoty řídí gradient chemického potenciálu, ten je spojen s tokem materiálu přes Einstein – Nernstovu rovnici.

Během výpalu mohou vzniknout vady, mezi které patří bublinatou materiálu, rozměrové odchylky a nedodržení požadovaných vlastností materiálu (elektrických, mechanických, chemických a tepelných). Jako další lze uvést trhliny. Ty ovšem nevznikají během výpalu, pouze se projevují. Zárodky trhlin jsou obsaženy už v syrovém střepu a jsou způsobeny předchozími technologickými operacemi. Trhliny vznikají příliš rychlým ohřevem dílu a mohou vést až k úplné destrukci výrobku [41,42].

Cíle práce

Cílem této diplomové práce bylo syntetizovat keramický prášek termoelektrického materiálu na bázi vícesložkového systému Ca-(Co)-O, konkrétně $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ třemi různými cestami: tuhofázovou reakcí, glycinovou metodou a citrátovou metodou. Keramický prášek popsat z hlediska fázové složení a velikosti částic. Prášek zpracovat v hutnou a porézní keramiku a pozorovat její morfologii, fázové složení a vlastnosti.

Experimentální část

1 Seznam použitých chemikálií

V *Tabulce 3* jsou uvedeny chemikálie použité během přípravy a zpracování keramického prášku včetně jejich sumárního vzorce, molární hmotnosti a výrobce.

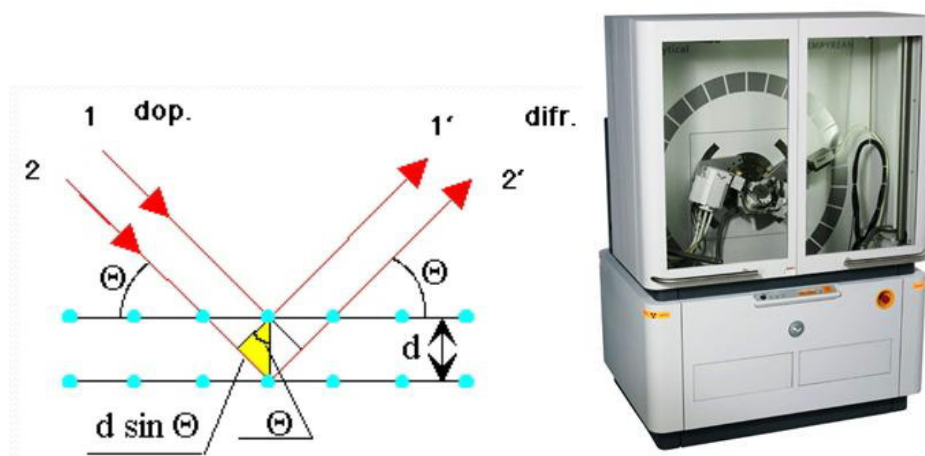
Tabulka 3: Seznam použitých chemikálií

Chemikálie	Sumární vzorec	Molární hmotnost [g/mol]	Výrobce
Dusičnan vápenatý tetrahydrát	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	236,15	Penta, výrobní závod Chrudim
Dusičnan kobaltnatý hexahydrát	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,03	Penta, výrobní závod Chrudim
Kyselina citrónová, monohydrát p.a.	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210,14	Lach-Ner s.r.o., Neratovice
Polyvinylpyrolidon	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	360,00	Sigma-Aldrich, Německo vyrobena v Číně
EDTA	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	292,24	
Uhličitan vápenatý srážený p.a.	CaCO_3	100,09	Penta, výrobní závod Chrudim
Octan kobaltnatý tetrahydrát p.a.	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	249,09	Lachema, Brno
Glycin p.a. pro biochemii	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	75,07	ML Chemica - RNDr. K. Martyčák, Troubsko
Kyselina stearová, čistá	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	284,49	Lachema, N.P. Brno
Kyselina olejová	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282,46	Reachim, Rusko
Amoniak vodný roztok 25-29%	NH_4OH_3	17,03	Penta, výrobní závod Chrudim
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,07	
Polystyren, Krasten 428	$(\text{C}_8\text{H}_8)_n$		SYNTHOS Kralupy a.s
2-propanol 99,5%	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	60,1	Sigma-Aldrich, Německo

2 Použité metody

2.1 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je nedestruktivní technika vhodná pro výzkum a charakterizaci materiálů. Výstupem jsou kvantitativní i kvalitativní vlastnosti, fázová identifikace, krystalografie a určení struktury. Difraktometrie je založena na ohybu (difrakci) paprsků a jejich vzájemných interferencích. Pro difrakci platí Braggova podmínka $2d\sin\theta = n\lambda$, kde d je mezivrstevná vzdálenost (v Å), θ je difrakční úhel, n je celé číslo vyjadřující, o kolik násobků vlnové délky je jeden paprsek vůči druhému zpožděn (řád interference resp. difrakce), λ je vlnová délka rentgenového záření (v Å).



Obrázek 16: Vlevo schéma difrakce [46], vpravo Rentgenový difraktometr Empyrean od firmy Panalytical[45]

Díky pravidelnému uspořádání atomů v krystalické fázi dochází po rozptýlení a interakci ke vzniku difrakčních spekter. Jejich poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomů a dokonalosti jejich uspořádání v prostoru. Intenzita rozptýleného záření udává počet elektronů v atomu (u elektroneutrálního atomu odpovídá atomovému číslu). Výstupem měření je difraktogram, který je jedinečný pro každou látku. Z difrakčního obrazce lze určit krystalické fázové složení vzorku [45,46]. Měření bylo prováděno na přístroji Empyrean od firmy Panalytical.

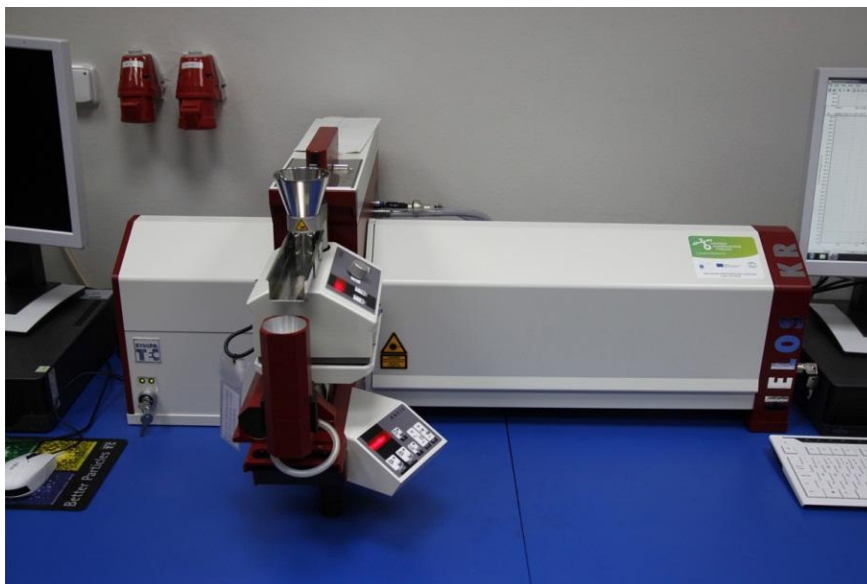
2.2 SEM

SEM (skenovací elektronová mikroskopie) je nepřímá metody pozorování povrchu vzorků – výsledný obraz je tvořen sekundárním signálem. Mikroskopie využívá toho, že elektrony jsou záporně nabitě a lze je tedy urychlit elektrickým napětím. Interakcí primární elektronů s povrchem vzorku se uvolňují sekundární elektrony, které jsou snímány detektory. Zdroje elektronů se dělí na termoemisní zdroje (wolframové vlákno, LaB₆), u kterých dochází k úniku elektronů zahřátím vlákna a autoemisní zdroje, u kterých elektrony emituje studené wolframové vlákno působením silného elektrického pole. Detekovány jsou sekundární elektrony (SE), které jsou primárním svazkem excitované elektrony z vnějších slupek atomů a odražené elektrony (BSE), které jsou ovlivněny jádrem atomu. K detekci SE se používá Everhart-Thornleyův detektor pracující ve vakuu nebo fotonásobič. Pro detekci BSE se používá také Everhart-Thornleyův detektor, ale v jiném uspořádání nebo polovodičový detektor. Detekce sekundární elektronů poskytuje informaci o reliéfu vzorku s velkým rozlišením a vysokou hloubkou ostrosti. BSE poskytuje více informací o vzorku – v režimu TOPO (topografický režim) lze získat topografický profil vzorku a v režimu COMPO (kompozitní režim) lze rozlišit oblasti s rozdílným prvkovým složením, díky rozdílnému kontrastu. Oblasti obsahující prvky s nízkým protonovým číslem jsou tmavé a oblasti s prvky s vysokým protonovým číslem jsou světlé. Pomocí

SEM lze tedy studovat rozměry částic vzorku, jeho povrch a strukturu, ale i prvková spektra. Vzorky je třeba před samotným měřením upravit tak, aby byly čisté, suché a u většiny vzorků se zvyšuje povrchová vodivost pomocí tenké vrstvy kovu (např. Au, Pt, Pt + Pd) [49,50]. Měření bylo provedeno na elektronovém rastrovacím mikroskopu od firmy Zeiss EVO LS 10.

2.3 Měření velikosti částí

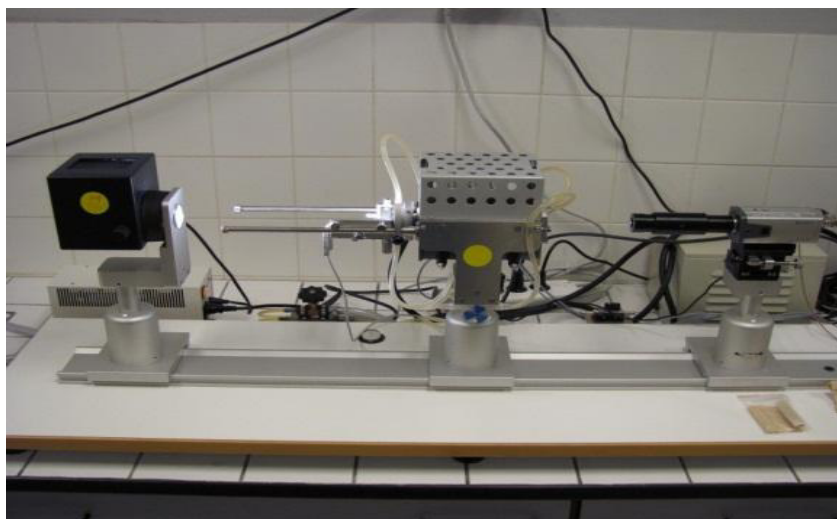
Velikost částic keramického prášku byla měřena pomocí laserové difrakce na přístroji SYMPATEC HELOS KR. Laserová difrakce je technika hromadného měření částic, která poskytuje výsledek pro celý vzorek. Princip metody spočívá na difrakci laserového paprsku na vzorku, který kontinuálně protéká měřicí celou. Výsledkem měření je difrakční obraz, který obsahuje informace o velikosti a tvaru částic, ty jsou pomocí Fourierovy transformace převáděny na distribuční křivku. Metoda laserové difrakce předpokládá ideální kulovitý tvar částice a výslednou distribuci poté přepočítává na objem. Pokud se mezi malými částicemi vyskytne jedna velká, distribuční křivka se posune směrem k velkým částicím. Výsledek je tedy zkreslený. Výsledky se uvádí jako percentilní hodnoty[48].



Obrázek 17: Přístroj SYMPATEC HELOS KR pro měření laserové difrakce

2.4 Žárová mikroskopie

Žárová mikroskopie je jednou z metod termické analýzy. Umožňuje pozorování rozměrových a tvarových změn v závislosti na zahřívání vzorku. V závislosti na změně teploty lze pozorovat teplotu slinování, tavení, tuhnutí, viskozitu vzorku, strukturní změny, difúzní procesy, atd. Měření bylo provedeno na žárovém mikroskopu HESSE INSTRUMENTS EM-201.



Obrázek 18: Žárový mikroskop HESSE INSTRUMENTS EM-201

2.5 Termogravimetrická analýza (TGA-DTA)

Termografická analýza (TGA) je metoda termické analýzy pro sledování změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Výstupem analýzy je termogravimetrická křivka, ze které lze stanovit významné teplotní body pro vzorky. Měření bylo provedeno na přístroji TA INSTRUMENTS Q600 + THERMO NICOLET IS10.

2.6 Měření elektrických vlastností

U vzorků byl měřen měrný elektrický odpor (rezistivita), který je definován jako podíl intenzity elektrického pole a proudové hustoty. Jednotkou měrného odporu je $S \times cm$. Převrácenou hodnotou odporu je měrná elektrická vodivost. Jednotkou je S/cm . Čím je odpor vodiče menší, tím větší je jeho vodivost. Odpor povrchu tablet (ne celého objemu) byl měřen pomocí multimetru Metex M4660-A.

3 Syntéza keramického prášku

Jak již bylo uvedeno v úvodu experimentální části, tak pro tuto diplomovou práci byly vybrány tři druhy chemické syntézy keramického prášku: glycinová a citrátová metoda a vysokoteplotní tuhofázová reakce. Pro syntézy byl gravimetricky stanoven obsah oxidu kovu, na který byly přepočítány teoretické navážky, kvůli přesnému výpočtu stechiometrie. Základními surovinami pro citrátovou a glycinovou metodu byly dusičnan vápenatý tetrahydrát a dusičnan kobaltnatý hexahydrát. Vzorky byly naváženy do keramických kelímků a rozklad probíhal v laboratorní peci při $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu dvou hodin. Rozklady jednotlivých sloučenin probíhají podle chemických rovnic:



Výsledky jsou uvedeny v *Tabulce 4* a v *Tabulce 5*.

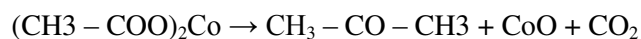
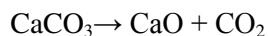
Tabulka 4: Obsah CaO v dusičnanu vápenatém

Navážka $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ [g]	Výtěžek [g]	Obsah oxidu [%]
1,1486	0,8760	76,26
1,1945	0,9128	76,41
1,1190	0,8539	76,31
	Průměr	76,33
	SD	0,06
	RSD	0,08

Tabulka 5: Obsah CoO v dusičnanu kobaltnatém

Navážka $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ [g]	Výtěžek [g]	Obsah oxidu [%]
1,1634	0,8926	76,72
1,1659	0,893	76,59
1,1707	0,8966	76,65
	Průměr	76,65
	SD	0,05
	RSD	0,07

Vstupními surovinami pro vysokoteplotní tuhofázovou reakci byly uhličitán vápenatý – srážený a octan kobaltnatý tetrahydrát. I pro tyto sloučeniny byl kalcinací stanoven obsah oxidu. Rozklad probíhal při 900 °C po dobu dvou hodin dle reakcí:



Tabulka 6: Obsah CaO v CaCO_3

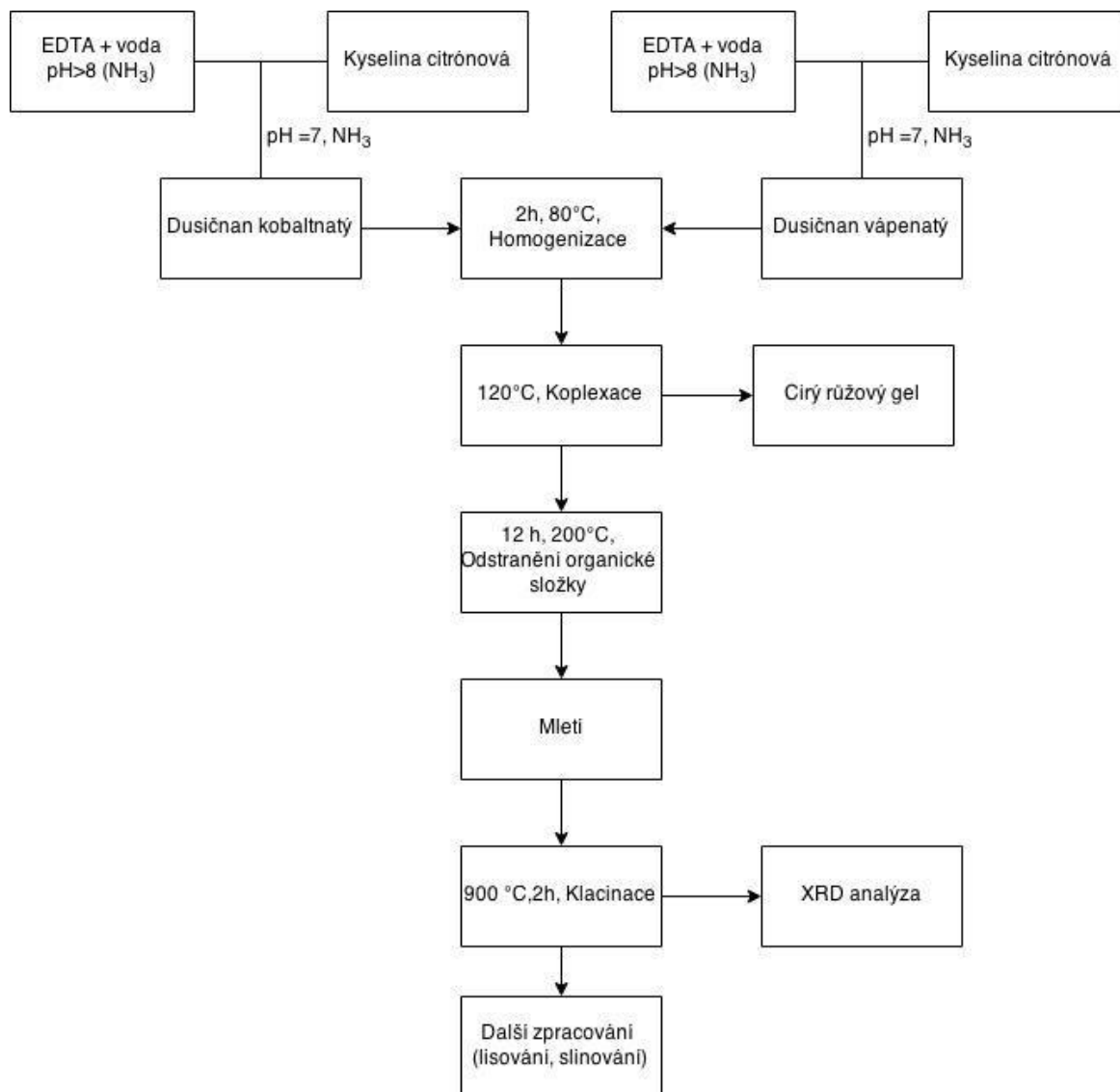
Navážka CaCO_3 [g]	Výtěžek [g]	Obsah oxidu [%]
2,16	1,17	54,01
2,23	1,23	55,01
2,18	1,19	54,59
	Průměr	54,54
	SD	0,41
	RSD	0,75

Tabulka 7: Obsah CoO v $C_4H_6CoO_4$

Navážka $C_4H_6CoO_4$ [g]	Výtěžek [g]	Obsah oxidu [%]
2,08	0,70	33,49
2,1	0,69	32,86
2,21	0,74	33,63
Průměr		33,33
SD		0,34
RSD		1,02

3.1 Citrátová metoda

Citrátová metoda je syntéza keramického prášku „na mokré cestě“, kdy krokem mezi roztokem vstupních surovin a keramickým práškem je gel. Teoretické navážky byly spočítány dle rovnice:



Obrázek 19: Schéma citrátové metody

První šarže keramického prášku připraveného z množství výchozích surovin vypočítaných dle chemické reakce obsahovala dle XRD analýzy zklacinovaného prášku o 5 % CaO navíc, proto byla navážka upravena a přepočítána tak, aby byl obsah CaO snížen. Teoretická navážka byla vždy počítána na 10 g produktu a tak, aby molární poměr kovu a kyseliny citrónové byl 1:1. Jako komplexační činidlo byla použita EDTA. Molární poměr komplexačního činidla a kyseliny citrónové byl 1:2 [43]. Teoretická navážka (po snížení obsahu CaO) pro dusičnan kobaltnatý byla 20,40 g, pro dusičnan vápenatý 13,46 g, pro kyselinu citrónovou 15,41 g a EDTA 7,15 g.

Nejprve byl připraven roztok EDTA s kyselinou citrónovou. EDTA se rozpouští při pH > 8, proto byla EDTA rozpuštěna ve vodě a pH bylo upraveno pomocí vodného roztoku amoniaku. Poté

byla přidána navážka kyseliny citrónové a pH bylo opět pomocí amoniaku posunuto do neutrální oblasti, aby nedošlo k vysrážení EDTA z roztoku. Po rozpuštění byl roztok rozdělen na půl a v jedné polovině byl zcela rozpuštěn dusičnan vápenatý a v druhé dusičnan kobaltnatý (když byly oba dva dusičnany rozpouštěny najednou, docházelo k vysrážení EDTA z roztoku), poté byly roztoky smíchány dohromady a homogenizovány za stálého míchání při 80 °C po dobu dvou hodin. Následně byla teplota zvýšena na 150 °C, došlo k odpaření vody, vzniku citrátového komplexu a čírého růžového gelu (*Obr. 20A*). Tento gel byl zahříván po dobu 12 hodin při teplotě 200 °C, tím došlo k odpaření veškeré vody a částečnému vyhoření organické složky. Vznikla porézní struktura tvořena černým jemným keramickým práškem (*Obr. 20B*). Prášek byl rozemlet a kalcinován v muflové peci. Program pece byl nastaven na nárůst teploty 1 °C/min na 550 s výdrží 4 hodiny, aby došlo ke spálení všech organických zbytků, dále 2 °C/min na 900 °C s výdrží 2 hodiny (kalcinace) a na řízené chlazení rychlostí 3 °C/min. Kalcinovaný prášek byl analyzován na XRD a dále zpracován.



A

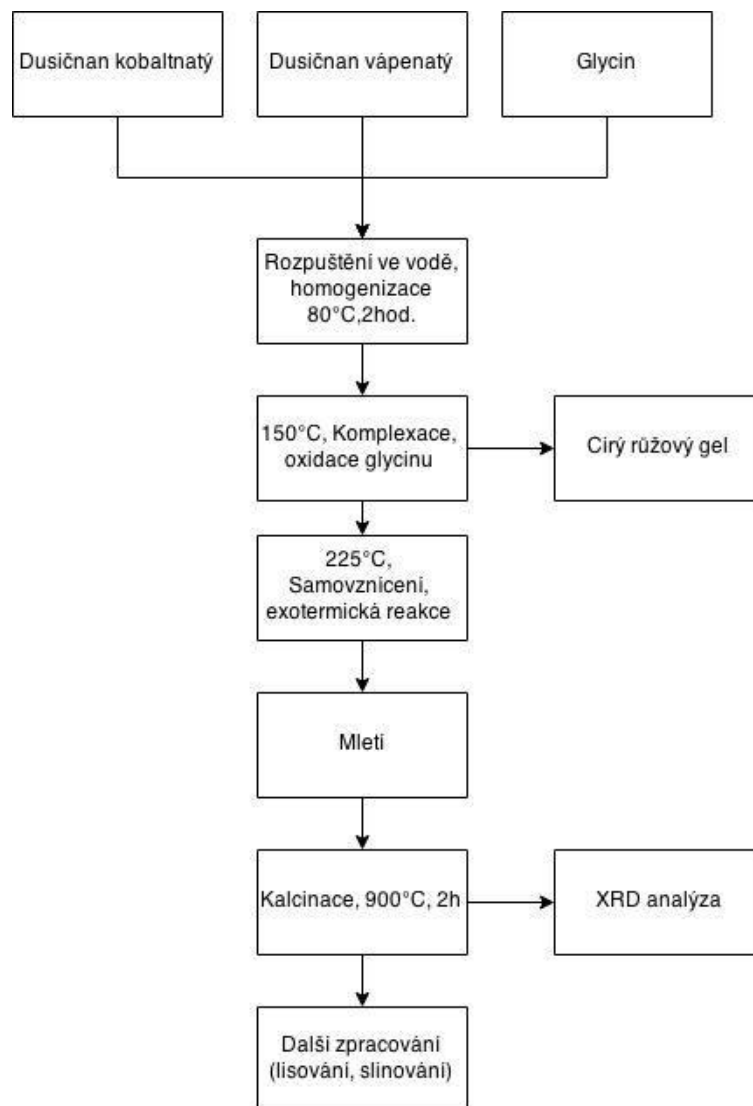


B

Obrázek 20: Vlevo čirý růžový gel po odpaření vody, vpravo gel po 12 hodinách na 200 °C, spálená organická složka, jemný černý keramický prášek

3.2 Glycinová metoda

Glycinová metoda se stejně jako předchozí metoda řadí mezi přípravy keramického prášku na „mokrém cestě“. Roztok výchozích surovin je odpařen na gel, který se při zvýšení teploty díky oxidovanému glycinu samovznítí. Výstupem této metody je prášek s velmi jemnou strukturou.



Obrázek 21: Schéma glycinové metody

Vstupní suroviny byly napočítány na 10 g produktu tak, aby molární poměr $(\text{NO}_3)^-$ skupin a glycinu odpovídal 1:1. Literatura běžně uvádí poměr 2:3 [47], v tomto případě byl zvolen poměr 1:1, aby nedocházelo k příliš prudké reakci a úletu materiálu. Navíc nedochází ke změně oxidačního stavu, takže není třeba tolik oxidačního činidla. Teoretická navážka byla tedy vypočtena u glycinu na 27,70 g, dusičnanu vápenatého 14,15 g a dusičnanu kobaltnatého 23,28 g. Všechny navážené chemikálie byly rozpuštěny ve 100 ml vody a homogenizovány za stálého míchání při 80 °C po dobu dvou hodin. Poté byla teplota zvýšena na 150 °C, aby došlo k odpaření vody a vznikl čirý růžový gel (Obr. 22A). Teplota byla dále zvýšena na 225 °C a kolem krystalizační misky byl umístěn ochranný komín z hliníkové fólie, aby nedošlo k úletu materiálu. Gel začal „bublat“ a po 7-12 minutách se samovznítil, proběhla silně exotermická reakce. Po vyhoření veškerého paliva (glycinu) vznikla jemná „houbovitá“ struktura (Obr.22B), tvořená jemným černým keramickým práškem. Prášek byl rozemlet

v třecí misce s tloučkem a kalcinován v muflové peci. Program pece byl nastaven na nárůst teploty $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na 550°C s výdrží 4 hodiny, aby došlo ke spálení všech organických zbytků, dále $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na 900°C s výdrží 2 hodiny (kalcinace) a na řízené chlazení rychlostí $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Kalcinovaný prášek byl analyzován na XRD a dále zpracován [44].



A

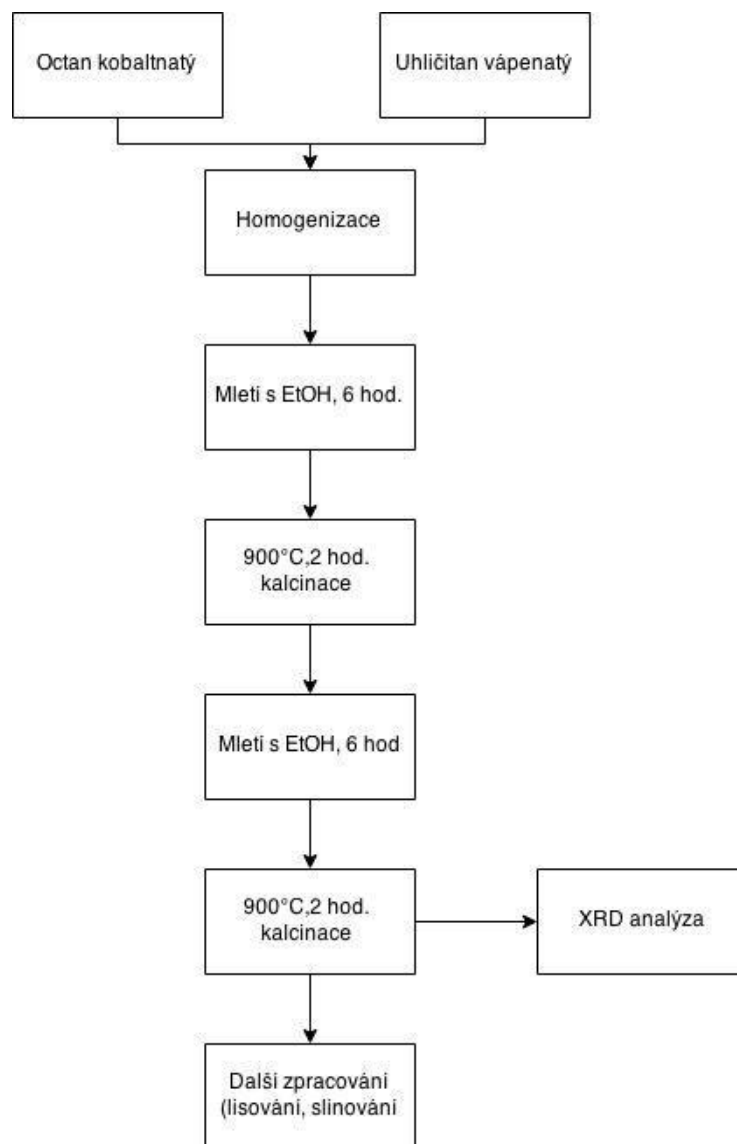


B

Obrázek 22: Vlevo odpařený gel, vpravo černý keramický prášek po exotermické reakci

3.3 Vysokoteplotní tuhofázová reakce

Vysokoteplotní tuhofázová reakce se řadí mezi mechanicko-chemické syntézy. Jedná se o opakované mletí a kalcinaci. Výstupními surovinami byli uhličitan vápenatý a octan kobaltnatý, které se jednoduše rozkládají na oxid vápenatý a oxid kobaltnatý, od této úvahy se také odvíjel výpočet teoretické navážky. V případě tuhofázové reakce nastal stejný problém jako u citrátové metody. První připravená šarže obsahovala dle XRD analýzy o 5 % více CaO, navážka tedy byla přepočítána.



Obrázek 23: Schéma vysokoteplotní tuhofázové reakce

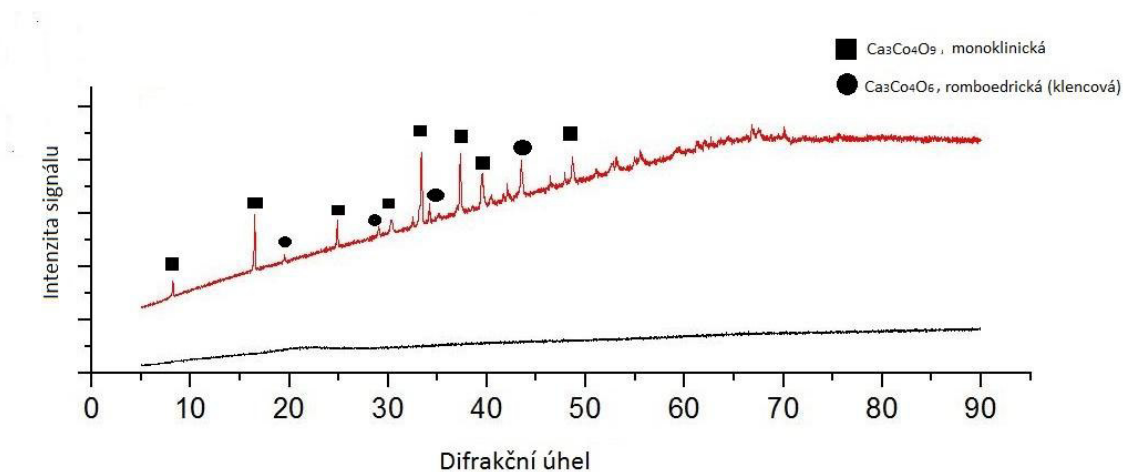
Teoretická navážka po snížení byla pro uhličitan vápenatý vypočtena na 6,03 g a octan kobaltnatý na 19,89 g. Po navážení byly vstupní suroviny řádně promíchány v třecí misce s tloučkem a poté mlety s 20 ml etanolu v korundové misce s korundovými mlecími kuličkami na planetovém mlýnu po dobu 6 hodin. Po mletí byl na vakuové odparce odstraněn etanol a vzniklý prášek byl zcela vysušen a kalcinován v muflové peci. Program pece byl nastaven na nárůst teploty 1°C/min na 550 °C s výdrží 4 hodiny, aby došlo ke spálení všech organických zbytků, dále 2°C/min na 900°C s výdrží 2 hodiny (kalcinace) a na řízené chlazení rychlostí 3°C/min. Po kalcinaci byl celý proces opakován – mletí a druhá kalcinace. Poté byl prášek zanalyzován na XRD a dále zpracován.

Výsledky a diskuze

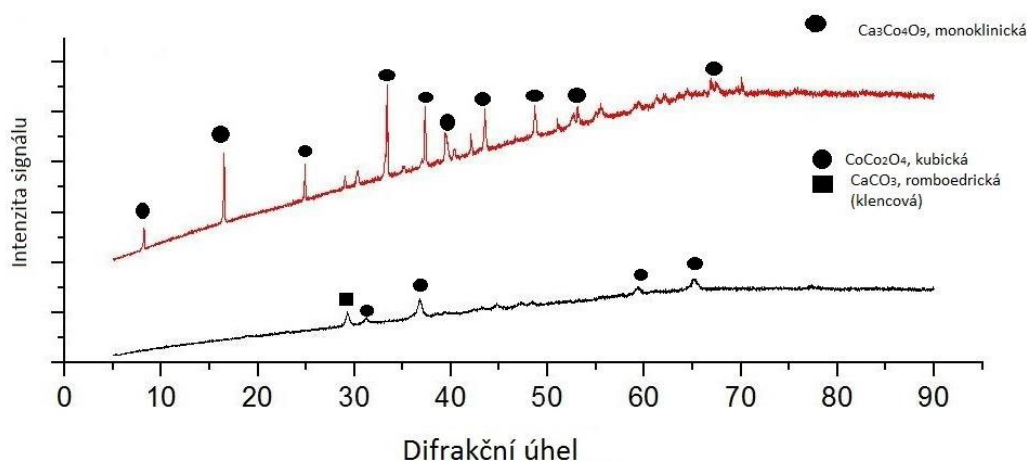
1 Charakterizace vlastností keramického prášku

1.1 Rentgenová difrakční analýza

Na *Obrázku 24* je zobrazeno spektrum pro prášek připravený citrátovou metodou. Černá křivka je výsledkem měření pro prášek po pyrolýze na 200 °C po dobu 12 hodin. Z této křivky vyplývá, že ve vzorku není přítomna žádná krystalická fáze. Krystalická fáze se ve vzorku objevila až po kalcinaci na 900 °C po dobu dvou hodin (červená křivka). Ve vzorku se vyskytovaly dvě fáze $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ s monoklinickou mřížkou a $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ s romboedrickou (klencovou) krystalovou mřížkou. Jednotlivé fáze nebylo možné kvantifikovat pomocí Rietveldovy analýzy z důvodu neexistujícího vhodného „fitu“ pro vyhodnocení (neúplný záznam v databázi ICSD PDF2).

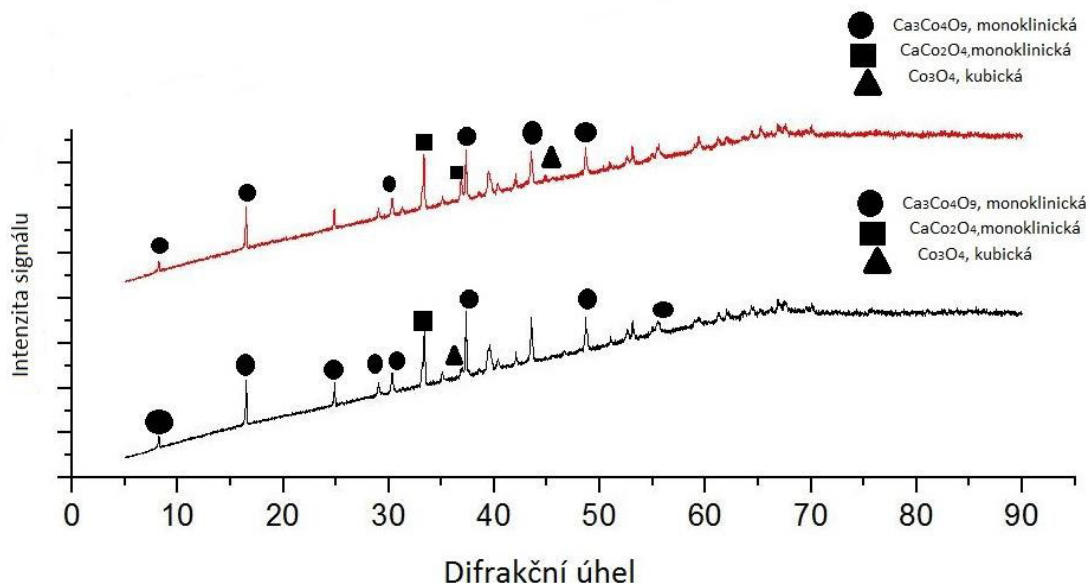


Obrázek 24: XRD spektrum pro prášek připravený citrátovou metodou, černá křivka je výsledkem měření pro prášek po pyrolýze na 200 °C po dobu 12 hodin, červená po kalcinaci na 900 °C po dobu dvou hodin



Obrázek 25: XRD spektrum pro prášek připravený glycinovou metodou, černá křivka reprezentuje prášek ihned po exotermické reakci, červená po kalcinaci na 900 °C po dobu dvou hodin

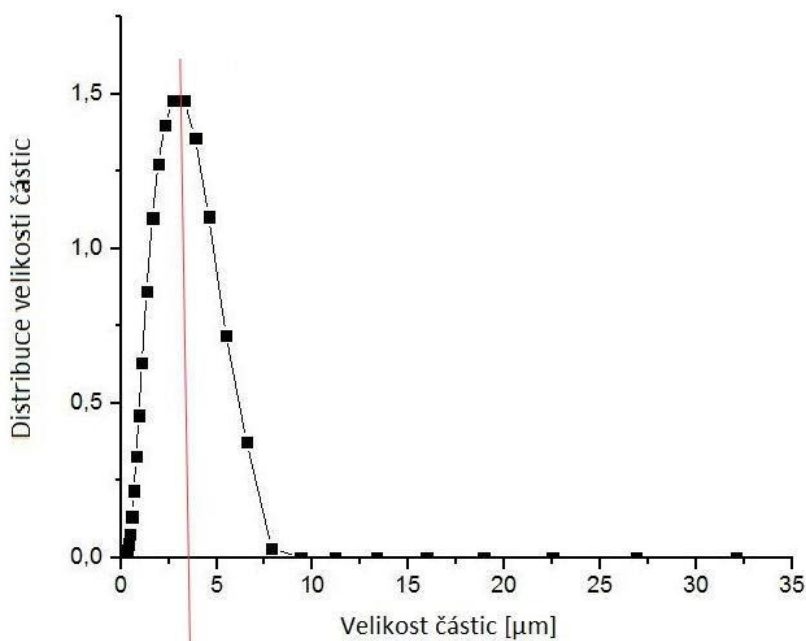
Na *Obrázku 25* je zobrazeno XRD spektrum pro glycinovou metodu. Krystalická fáze se díky vysoké teplotě exotermní reakce tvoří již po jejím proběhnutí (černá křivka). Již po první kalcinaci se utvořila struktura $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ s monoklinickou mřížkou.



Obrázek 26: XRD spektrum pro prášek připravený vysokoteplotní tuhofázovou reakcí, černá křivka po první kalcinaci na 900 °C po dobu dvou hodin, červená po druhé kalcinaci za stejných podmínek

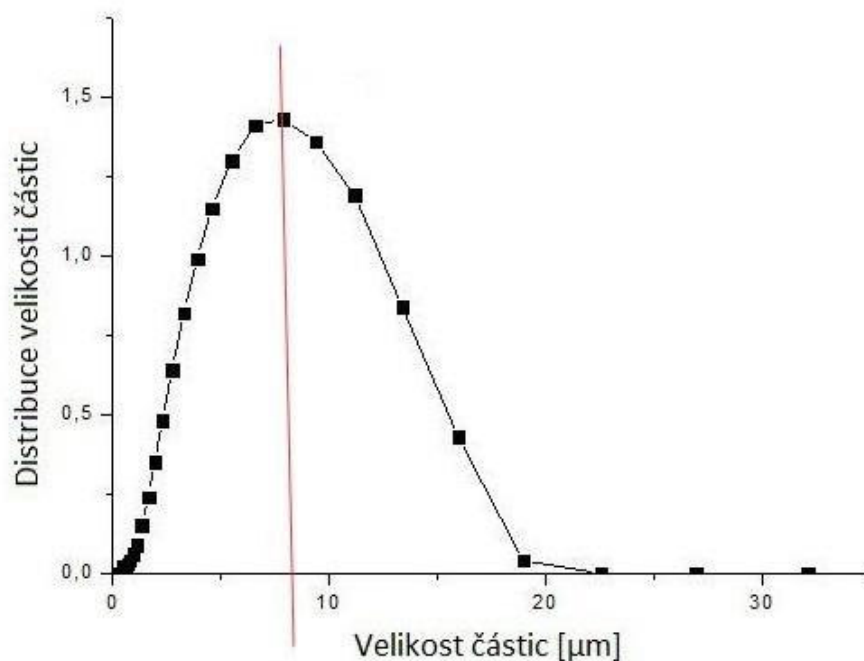
Na *Obrázku 26* je spektrum pro prášek připravený vysokoteplotní tuhofázovou reakcí. Černá křivka zobrazuje vzorek po první kalcinaci na 900 °C po dobu dvou hodin a červená pro druhou kalcinaci za stejných podmínek. V obou případech se ve vzorku vyskytují tři fáze: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ s monoklinickou mřížkou, CaCo_2O_4 s monoklinickou mřížkou a Co_3O_4 s kubickou mřížkou. Po druhé kalcinaci došlo k nárůstu signálu fází. Podrobné výsledky XRD měření jsou uvedeny v *Příloze 1*.

1.2 Měření velikosti částic



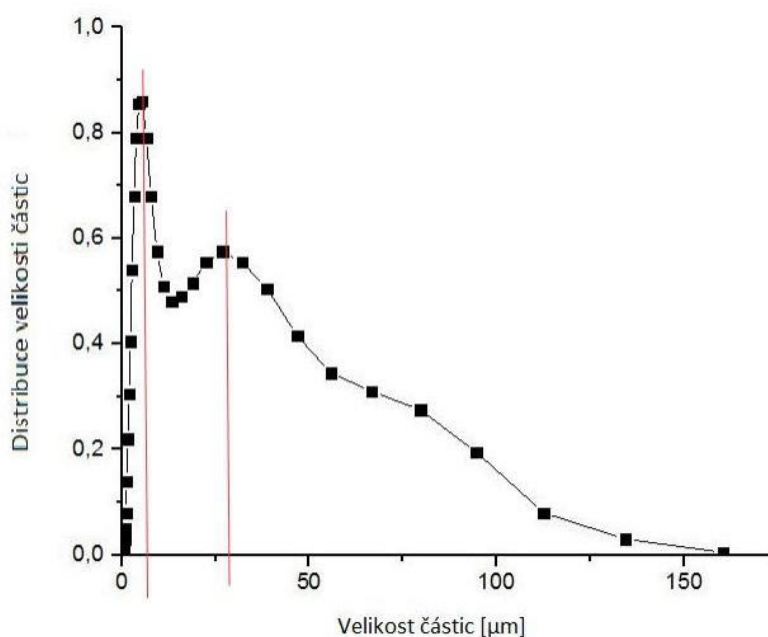
Obrázek 27: Distribuce velikosti částic pro vzorek keramického prášku připraveného vysokoteplotní tuhofázovou reakcí

Na *Obrázku 27* je zobrazena křivka distribuce velikosti aglomerátů částic pro vzorek připravený vysokoteplotní tuhofázovou reakcí. Měření bylo provedeno třikrát – do *Obrázku 27* byly zpracovány průměrné hodnoty. U této metody lze předpokládat relativně velké částice a výskyt velkých aglomerátů. Vzorek byl před samotným měřením pomlet v třecí misce s tloučkem. Křivka má gaussovský tvar, lze tedy říci, že rozložení je v rozpětí od 0 do 10 μm rovnoměrné s největším zastoupením částic o velikosti okolo 4 μm.



Obrázek 28: Distribuce velikosti částic pro vzorek keramického prášku připraveného citrátovou metodou.

Na *Obrázku 28* je zobrazena křivka pro vzorek připravený citrátovou metodou. Měření bylo provedeno třikrát a křivka je průměrem těchto tří měření. Vzorek byl před měřením rozemlet i přesto jsou částice relativně velké – největší zastoupení mají částice o velikosti okolo 10 μm . Rozložení velikosti částic je pravidelné stejně jako v předchozím případě má gaussovský tvar. Rozpětí velikosti částic se pohybuje od 0 do 20 μm .



Obrázek 29: Distribuce velikosti částic pro vzorek keramického prášku připraveného glycinovou metodou.

Na *Obrázku 29* je křivka distribuce velikosti částic pro keramický prášek připravený glycinovou metodou. Měření bylo opět provedeno třikrát a křivka je průměrným výsledkem naměřených hodnot. Produktem glycinové metody by měly být nejjemnější částice ze všech tří připravovaných metod. Jak již bylo uvedeno v teoretické části této práce, tak glycinová metoda poskytuje velmi jemný prášek, který není třeba mlet. Z křivky vyplývá, že nejvíce zastoupená je frakce pod 10 μm . Jsou zde ale zastoupeny i další rozměry a jejich rozdělení není pravidelné jako u předchozích dvou metod. Tento výsledek může být způsoben tvorbou aglomerátů i přesto, že vzorek byl před měřením rozemlet v třecí misce.

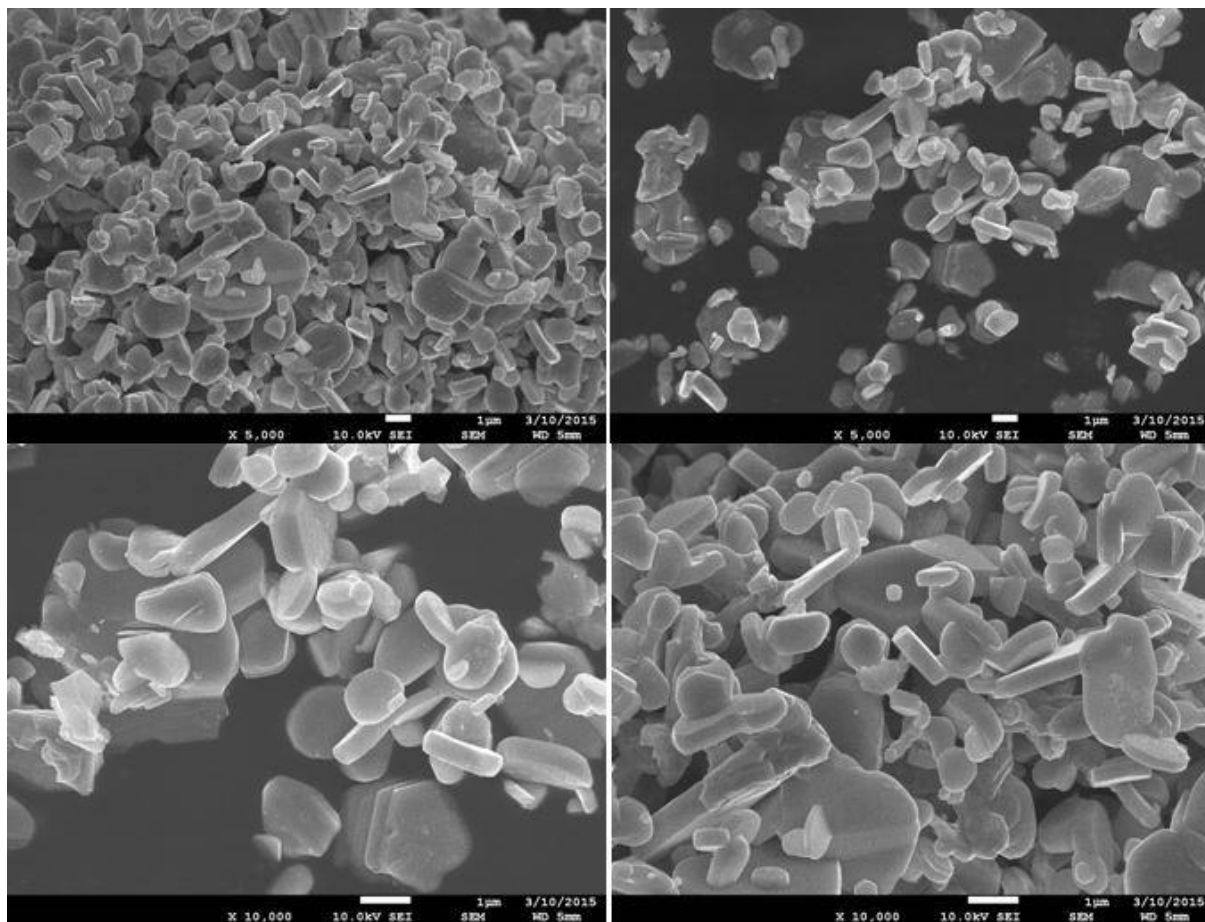
Tabulka 8: Výsledky v percentilních d-hodnotách.

Metoda	D ₅₀	D ₉₉
SSR	2,49	6,89
Citrátová	6,17	16,79
Glycinová	8,5	95,91

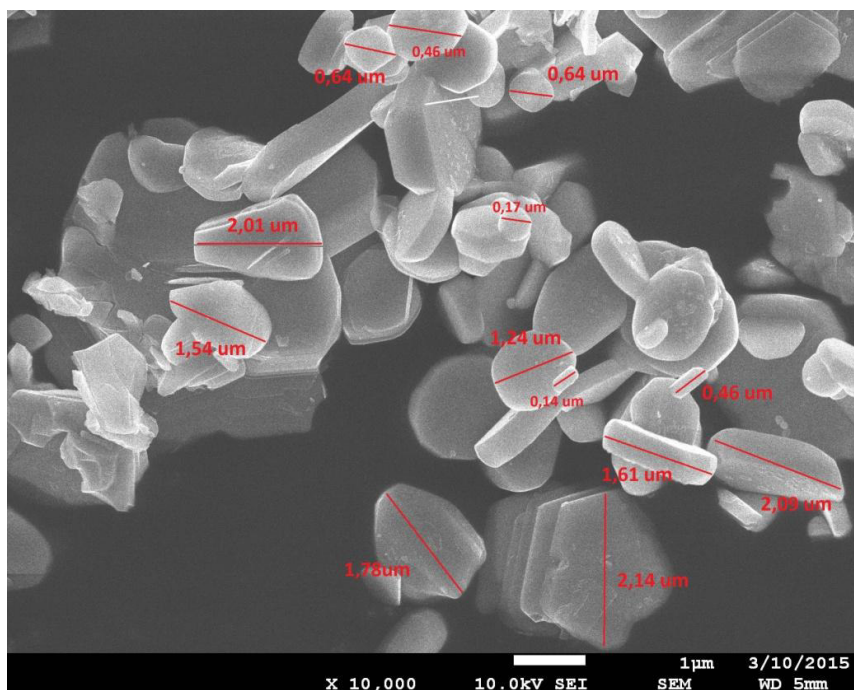
Hodnota D₅₀ uvedená v *Tabulce 8* znamená, že 50 % aglomerátů částic má danou velikost, D₉₉ pak že 99% aglomerátů částic má danou hodnotu.

1.3 SEM

Na *Obrázku 30* jsou snímky pro keramický prášek připravený vysokoteplotní tuhofázovou reakcí. Lze pozorovat vrstevnatou strukturu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Oktaedrické větší destičky CoO_2 obklopují menší destičky $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}$. Na obrázku vlevo dole lze též pozorovat nežádoucí shluky částic – aglomeráty. Snímek s 10 000 x zvětšením byl také graficky vyhodnocen na velikost částic (viz. *Obrázek 31*). Velké destičky dosahovaly rozměrů od 1,5 do 2 μm , malé částice okolo 0,6 μm .

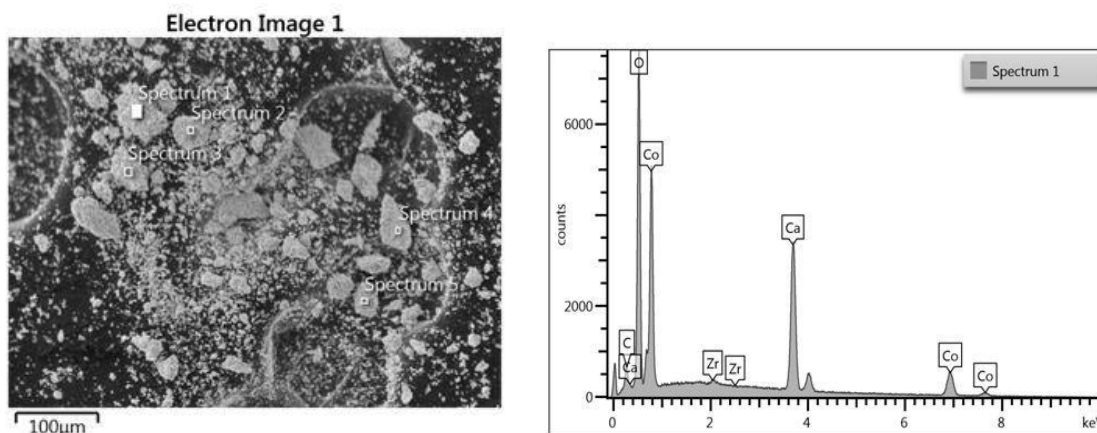


Obrázek 30: Snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu pro vzorek prášku připraveného tuhofázovou reakcí.
Nahoře zvětšení 5 000x, dole 10 000x

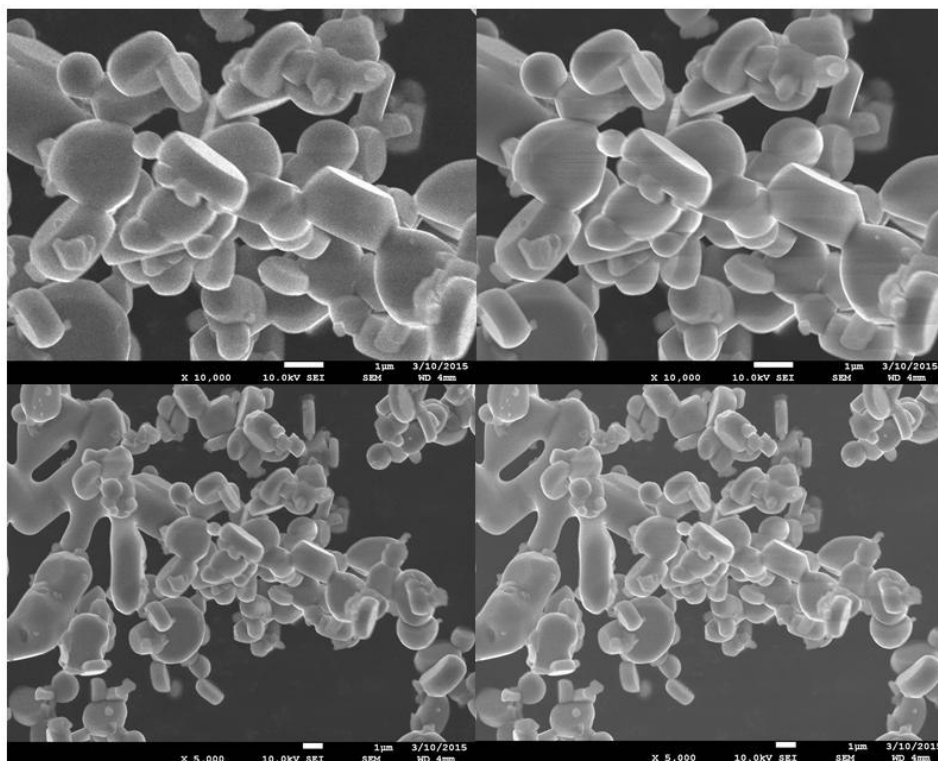


Obrázek 31: Graficky vyhodnocená velikost částic, vysokoteplotní tuhofázová reakce, 10 000x zvětšeno

Pro vzorek bylo též proměřeno elektronové spektrum. Měření bylo provedeno na 5 místech vzorku prášku. Na *Obrázku 32* je zobrazeno první spektrum. U vzorků připravených vysokoteplotní tuhofázovou reakcí se vyskytuje zirkonium, protože vzorky byly mlety v misce ze ZrO_2 – jedná se tedy o „omeč“ z mlecí misky.



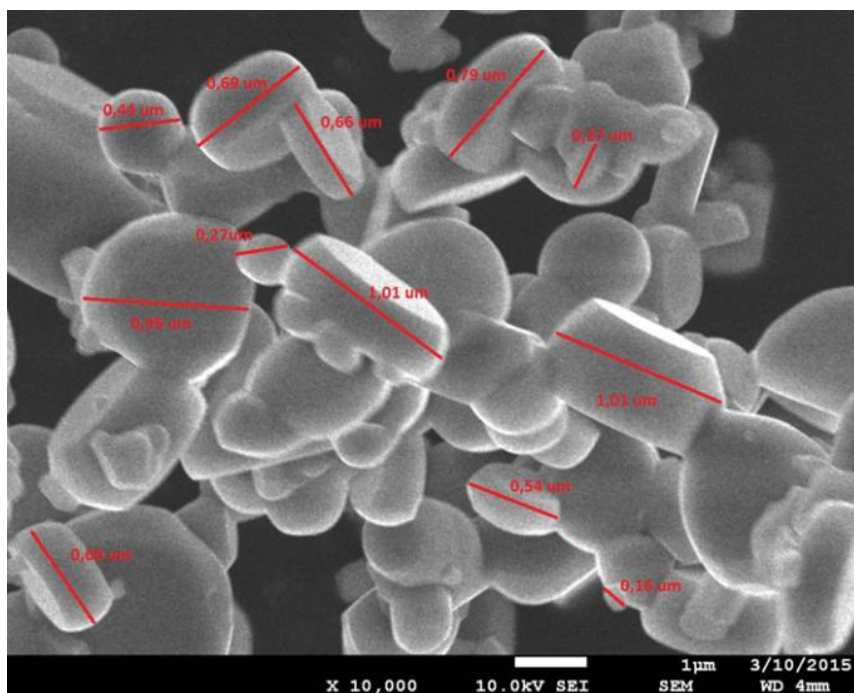
Obrázek 32: Elektronové spektrum pro vzorek keramického prášku připraveného tuhofázovou reakcí



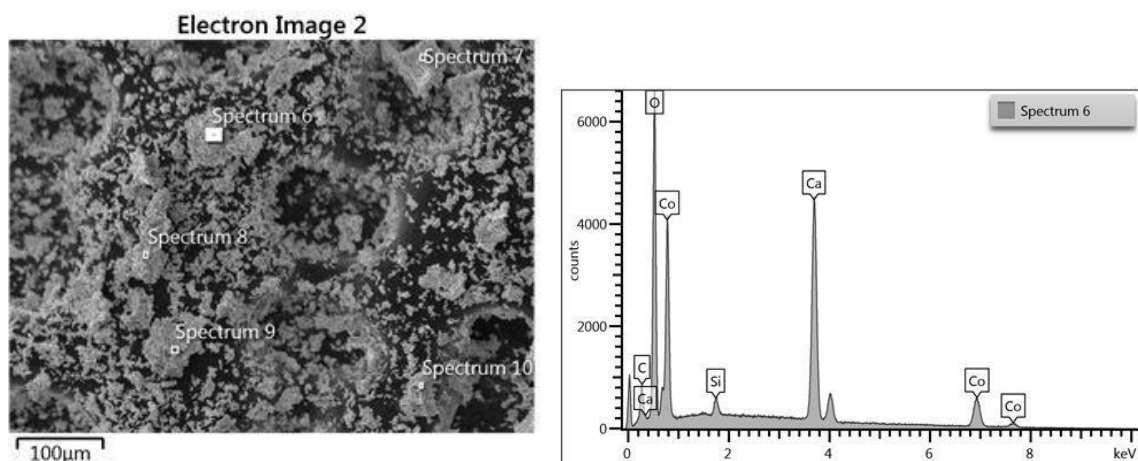
Obrázek 33: Snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu pro vzorek prášku připraveného citrátovou metodou.

Nahoře zvětšení 10 000x, dole 5 000x

Na *Obrázku 33* jsou snímky pro keramický prášek připravený citrátovou metodou. I zde lze pozorovat dvě rozdílné struktury – oktaedrické destičky CoO_2 , které obklopují menší destičky $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}$. I u tohoto vzorku docházelo k výskytu shluků částic. Snímek s 10 000 x zvětšením byl také graficky vyhodnocen na velikost částic (viz. *Obrázek 34*). Velikost oktaedrických destiček se pohybovala okolo 1 μm a malých okolo 0,5 μm .

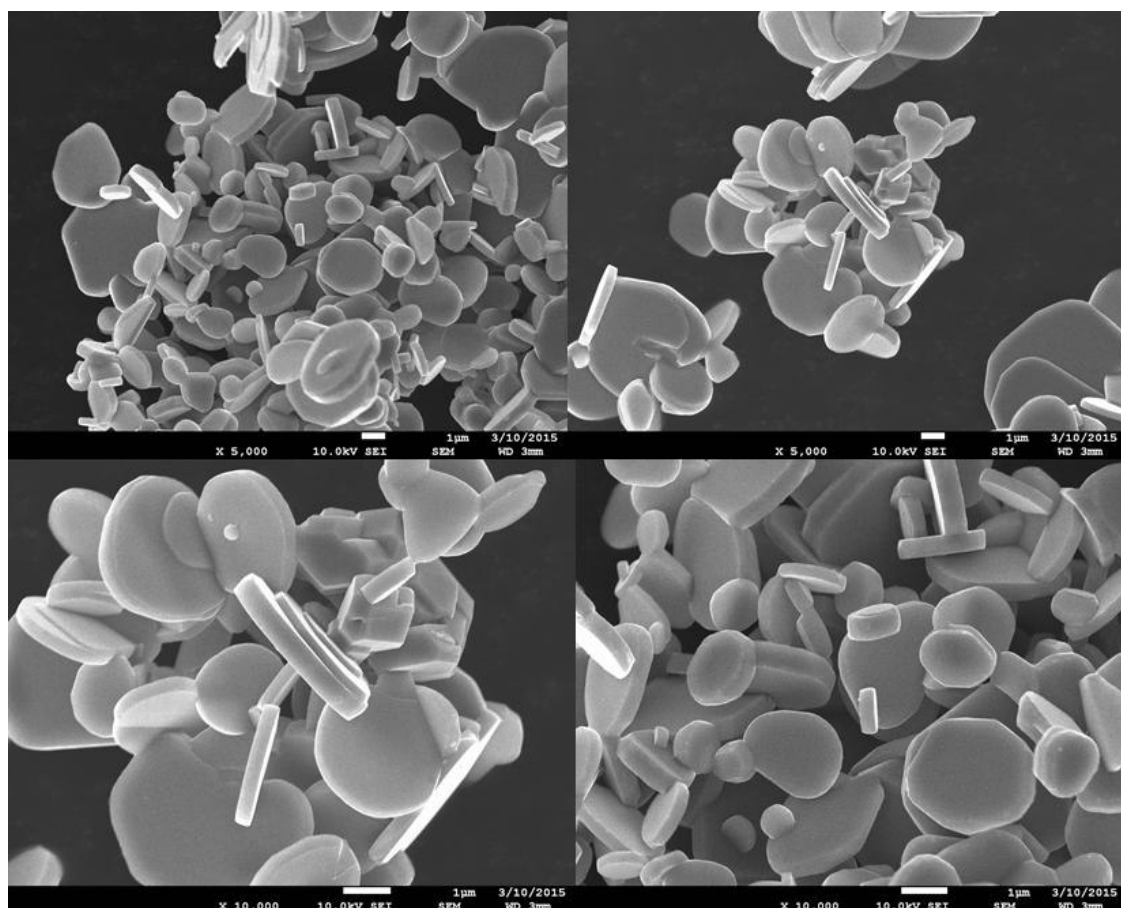


Obrázek 34: Graficky vyhodnocená velikost částic, citrátová metoda, 10 000x zvětšeno



Obrázek 35: Elektronové spektrum pro keramický prášek připravený citrátovou metodou

I pro keramický prášek připravený citrátovou metodou bylo pomocí módu BSE změřeno elektronové spektrum (viz. *Obrázek 35*). Výskyt křemíku je způsoben mechanickým „seškrabáváním“ gelu z krystalizační skleněné misky.

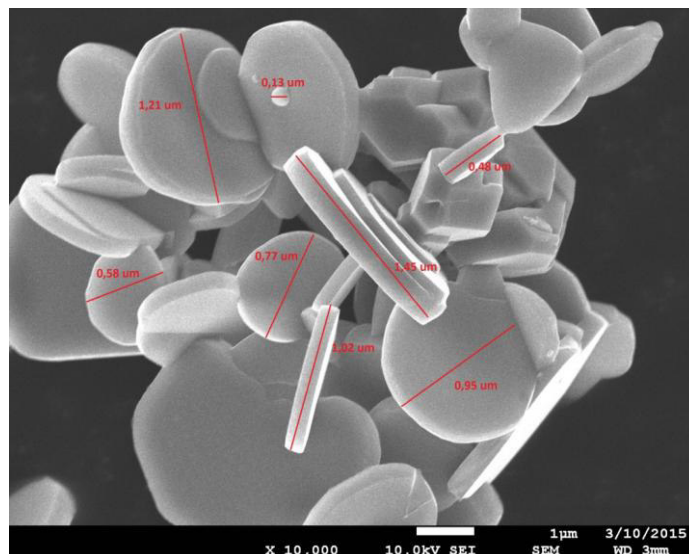


Obrázek 36: Snímky z elektronového rastrovacího mikroskopu pro vzorek prášku připraveného glycinovou metodou.

Nahoře zvětšení 5 000x, dole 10 000x

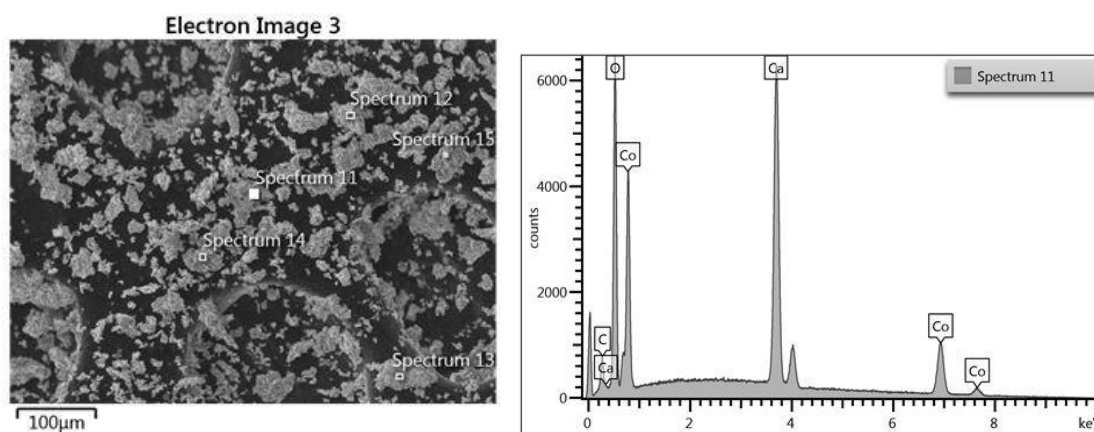
Na *Obrázku 36* jsou snímky pro keramický prášek připravený glycinovou metodou. Vpravo nahoře lze pozorovat shluky částic – aglomeráty. Lze pozorovat čistou krystalickou strukturu velkých oktaedrických destiček CoO_2 obklopující menší destičky $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}$. I pro tento vzorek byla graficky

zpracována velikost částic (viz. *Obrázek 37*). Velké oktaedrické destičky dosahovaly rozměrů okolo 1 μm a jediná malá částice zachycená na *Obrázku 37* měla rozměr 0,13 μm .



Obrázek 37: Graficky vyhodnocená velikost částic, glycinová metoda, 10 000x zvětšení

Na *Obrázku 38* je zobrazeno elektronové spektrum pro keramický prášek připravený glycinovou metodou.



Obrázek 38: Elektronové spektrum pro keramický prášek připravený glycinovou metodou

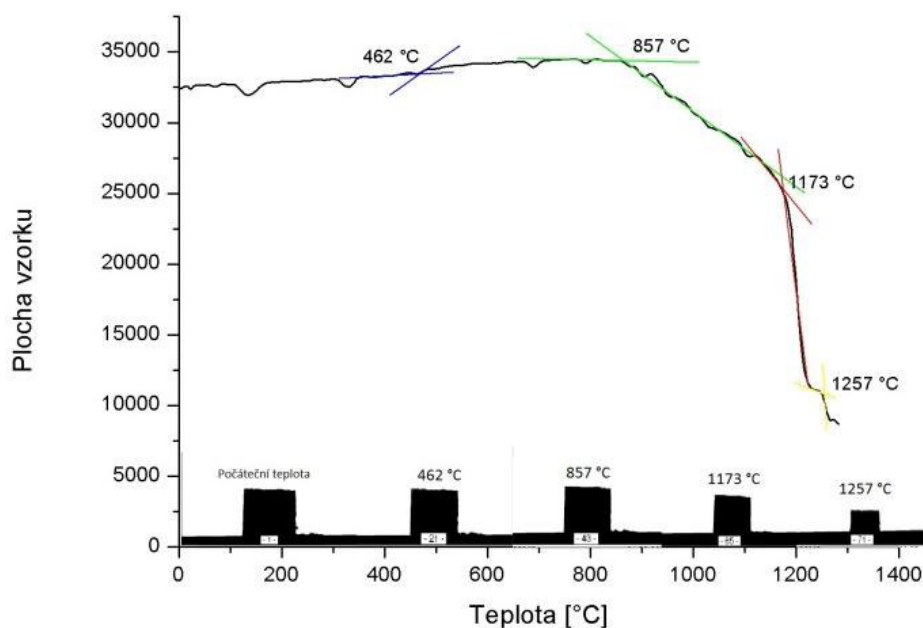
1.4 Žárová mikroskopie

Rychlost zahřívání pro všechny analýzy byla nastavena na 10 °C/min do 1500 °C. Pro všechny vzorky byly graficky odečteny významné teplotní body, ty byly zároveň také stanoveny derivací plochy vzorku.

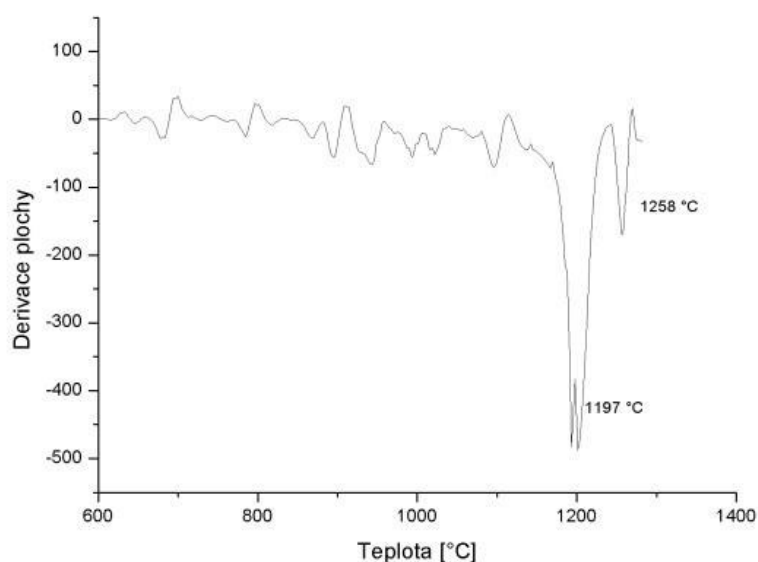


Obrázek 39: Tepelně degradované vzorky po žárové mikroskopii (zleva glycinová metody, citrátová metoda a vysokoteplotní tuhofázová reakce)

Na *Obrázku 40A* je zobrazena křivka závislosti plochy vzorku na teplotě pro keramický prášek připravený citrátovou metodou, zároveň jsou zde zobrazeny i fotografie ze žárového mikroskopu pro významné teplotní body. Tyto body byly stanoveny grafickou metodou průsečíků přímek z experimentálních dat.



A

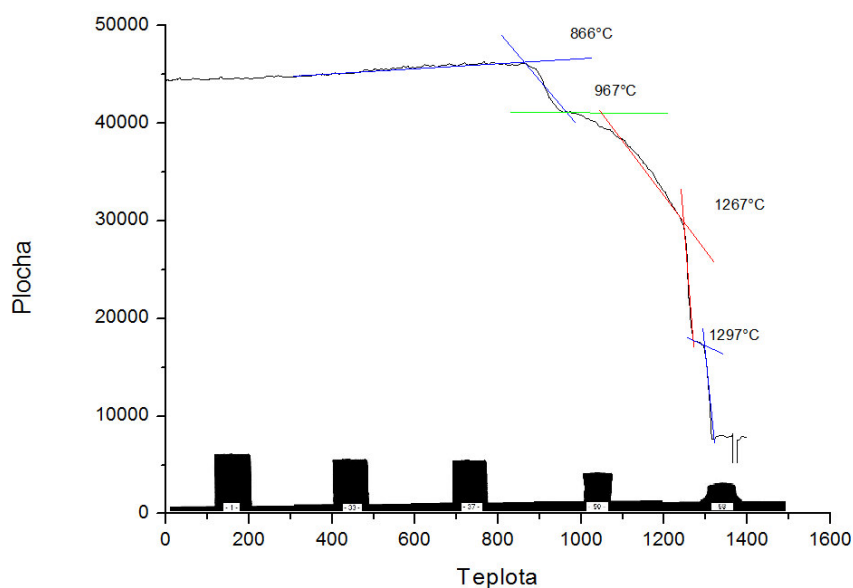


B

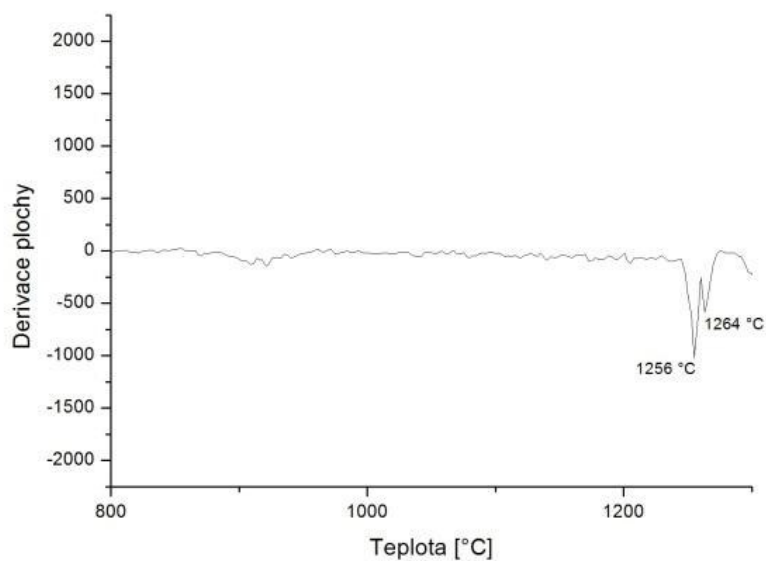
Obrázek 40: Analýza vzorku připraveného citrátovou metodou. Nahoře závislost velikosti plochy vzorku na teplotě a dole derivace původní křivky, píky značí významné teplotní body.

Jako první je na *Obrázku 40 A* zobrazena teplota 462 °C, při této teplotě došlo k mírnému zmenšení vzorku pravděpodobně z důvodu rozkladu organické složky, která může být pozůstatkem glycinu používaným při syntéze. Při 857 °C pomalu začíná slinovací fáze. Teplota slinování tedy leží mezi hodnotami 857 °C a 1173 °C, při 1257 °C začalo docházet k teplotní degradaci vzorku. Jako druhá metoda stanovení významných bodů na křivce byla použita metoda derivace plochy vzorku, ta je zobrazena na *Obrázku 40 B*. Touto metodou byla teplota slinování stanovena jako střední hodnota šířky dvojitého píku, který lze pozorovat na *Obrázku 40B*. V tomto případě se jednalo o teplotu 1197 °C. Z fotografií vzorku byl určen 45,5 % úbytek plochy vzorku (od počáteční teploty po 1173 °C).

Obrázek 41 A popisuje závislost velikosti plochy vzorku na teplotě pro keramický prášek připravený glycinovou metodou s vyznačenými významnými teplotními body, určenými grafickou metodou příemek, *Obrázek 41B* opět derivaci plochy vzorku.



A



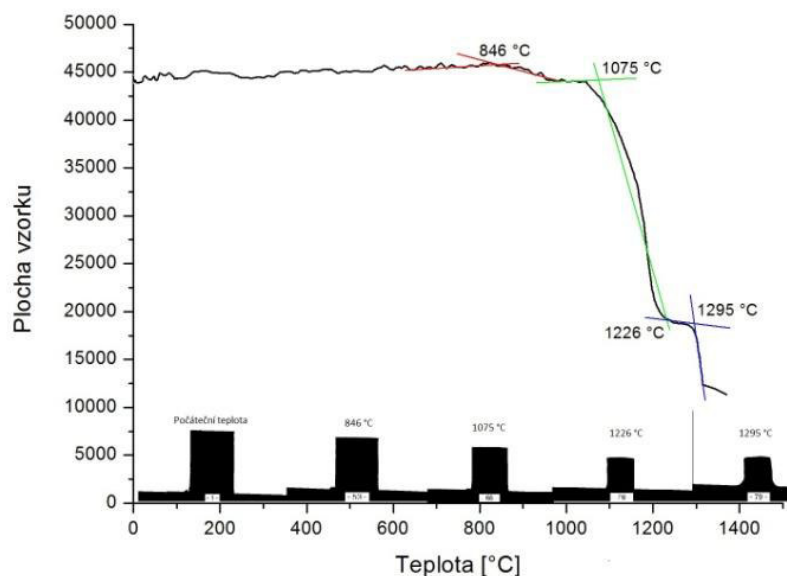
B

Obrázek 41: Analýza vzorku připraveného glycinovou metodou. Nahoře závislost velikosti plochy vzorku na teplotě a dole derivace původní křivky, píky značí významné teplotní body.

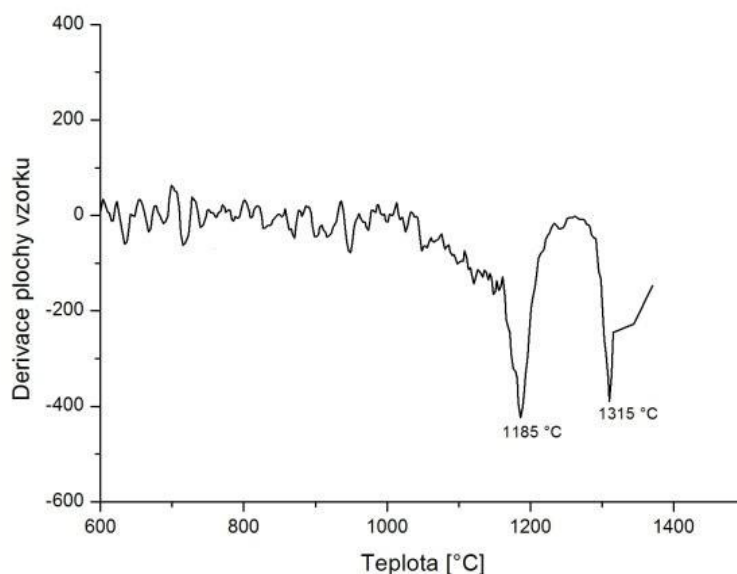
Při 881 °C docházelo s největší pravděpodobností k rozkladu zbytků CaCO_3 (teplota rozkladu pro CaCO_3 je 825 °C). Pro citrátovou metodu začala slinovací fáze pravděpodobně při 1005 °C, slinovací teplota tedy leží mezi 1005 °C a 1242 °C. Od 1242 °C již začalo docházet k tepelné deformaci vzorku. Z grafu na *Obrázku 41B* lze vyčíst hodnotu slinovací teploty jako 1256 °C. Při 1295 °C již docházelo k teplotní degradaci vzorku. Dle fotografií ze žárového mikroskopu došlo ke

zmenšení vzorku o 35,1 % (od počáteční teploty po počátek deformace při 1242 °C).

Obrázek 42A je křivka závislosti velikosti plochy vzorku na teplotě pro keramický prášek připravený vysokoteplotní tuhofázovou reakcí, na *Obrázku 42B* je opět zobrazen graf s derivací plochy vzorku.



A



B

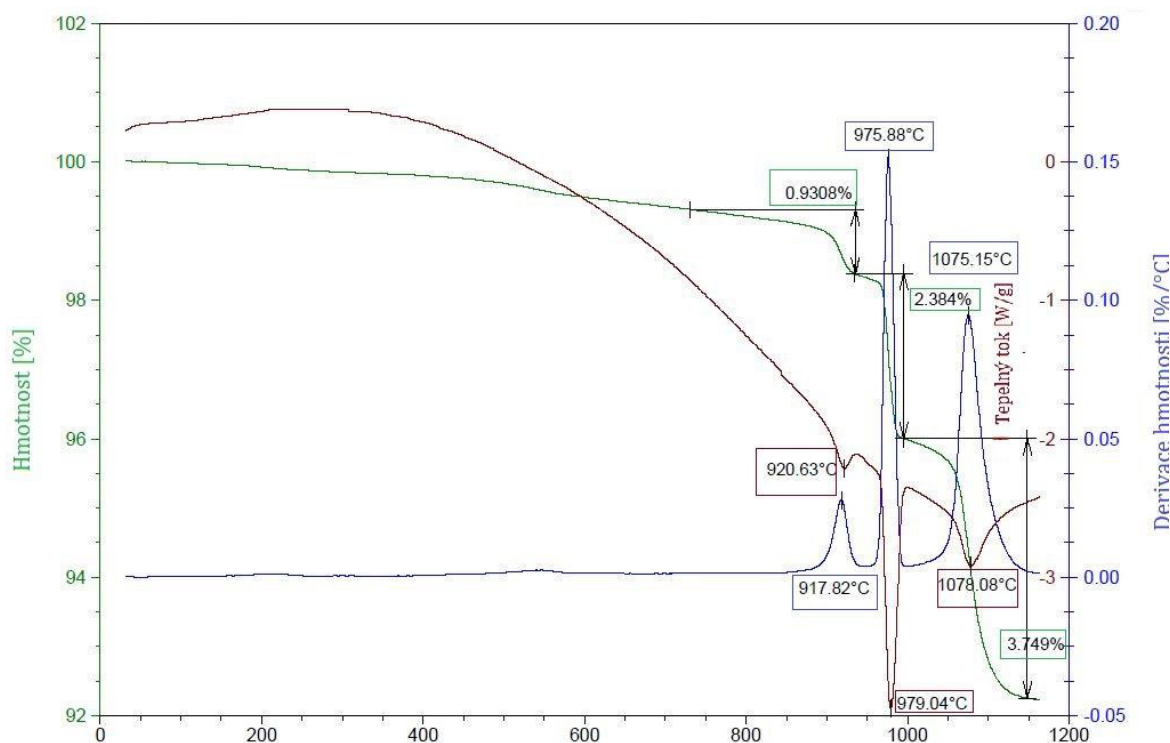
Obrázek 42: Analýza vzorku připraveného vysokoteplotní tuhofázovou reakcí. Nahoře závislost velikosti plochy vzorku na teplotě a dole derivace původní křivky, píky značí významné teplotní body.

Na *Obrázku 42 A* jsou grafickou metodou přímek zobrazeny významné teplotní body: 846 °C je teplota, kdy došlo k mírnému úbytku vzorku pravděpodobně kvůli rozkladu CaCO_3 , slinovací fáze začala při 1075 °C. Při 1295 °C začalo docházet k teplotní degradaci vzorku. Správná teplota slinování leží tedy mezi 1075 a 1295 °C. Z grafu na *Obrázku 42B* lze jasně určit teplotu slinování na 1185 °C a teplotní rozklad vzorku na 1315 °C. Z fotografií ze žárového mikroskopu bylo odečteno zmenšení vzorku o 32,6 % (od počáteční teploty do 1176 °C).

Pro experiment byla jako teplota slinování stanovena hodnota 1150 °C, jedná se o hodnotu, která pro všechny vzorky leží v místě, kde dochází ke strmému klesání křivky a zároveň také hodnotu, které je schopna dosáhnout používaná laboratorní muflová pec.

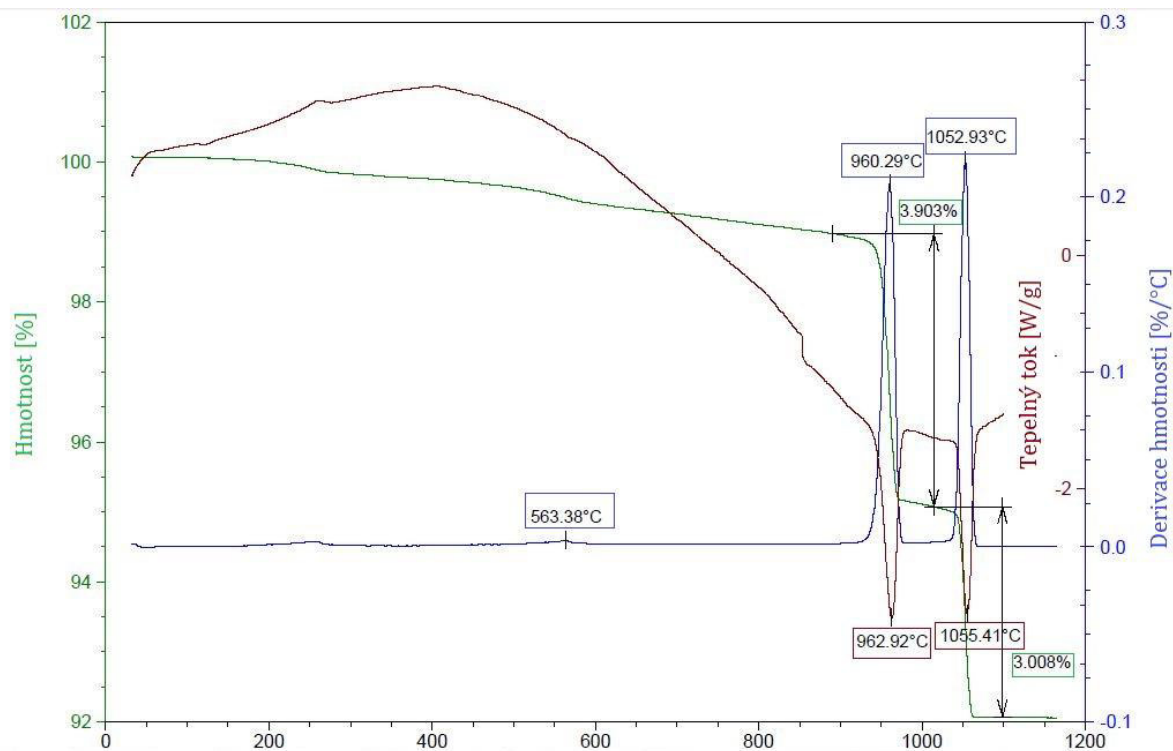
1.5 Termogravimetrická analýza (TGA- DTA)

Na *Obrázcích 43 až 45* jsou zobrazeny výsledky TGA pro jednotlivé syntézy. Na obrázcích jsou uvedeny tři křivky závislé na teplotě – zelená (změna hmotnost v procentech), modrá (derivace hmotnosti v procentech na °C) a hnědá (tepelný tok). Za zelené křivce byl odečten procentuální úbytek vzorku, na modré významné teplotní body. Hodnoty korespondující s danými křivkami jsou označeny stejnou barvou. Stejně jako u žárové mikroskopie lze okolo 550 °C pozorovat rozklad vápence a teplotu, kdy začalo slinování. Na rozdíl od žárové mikroskopie nebyly vzorky pozorovány až do teploty rozkladu, ale pouze do 1200 °C.



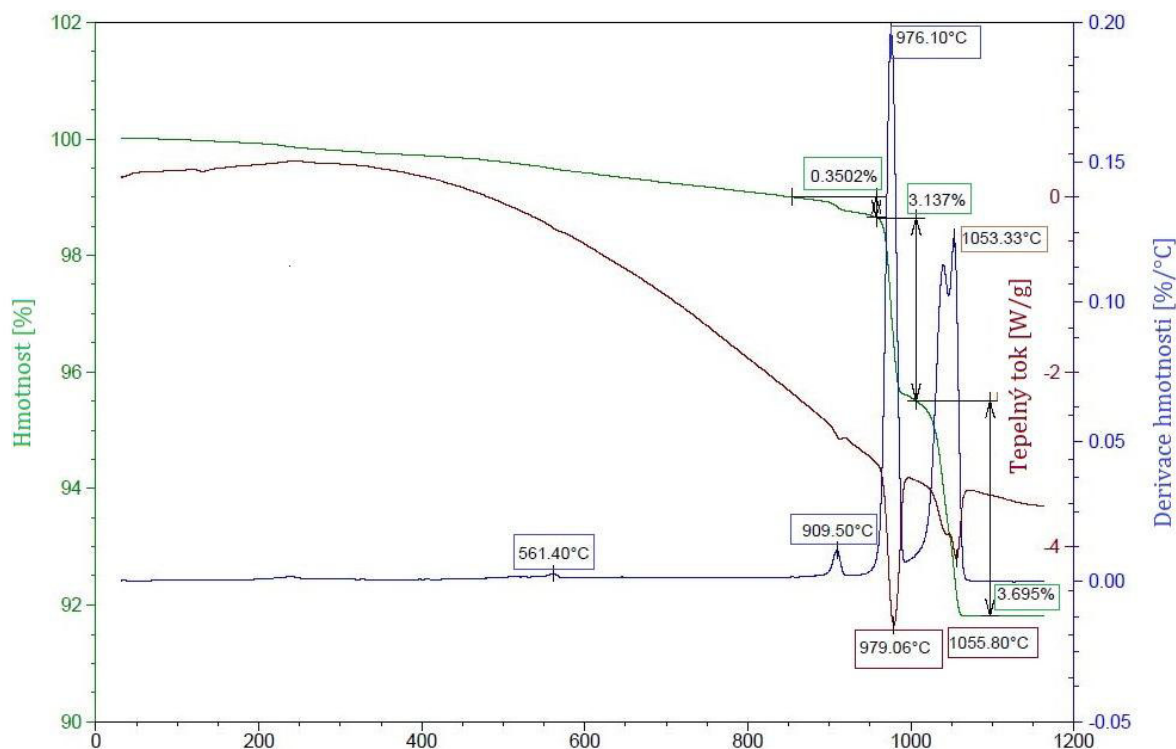
Obrázek 43: Výsledky TGA pro vysokoteplotní tuhofázovou reakci.

U vysokoteplotní tuhofázové reakce došlo do 1200 °C k celkovému hmotnostnímu úbytku vzorku o 7,059 %, původní navážka vzorku pro analýzu byla 42, 5110 mg. Významné teplotní body jsou 917 °C, 975 °C a 1075 °C. Neboť docházelo k endotermním jevům a úbytku teploty, tak se z fyzikálně – chemického hlediska mohlo jednat pouze o rozklad. Při 917°C se s největší pravděpodobností rozkládal zbytkový vápenec. Při vyšší teplotě už mohlo docházet k rozkladu původní fáze $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ na jiné fáze.



Obrázek 44: Výsledky TGA pro citrátovou metodu.

Navážka vzorku pro citrátovou metodu byla 21,211 mg. Celkový procentuální úbytek hmotnosti do 1200 °C byl 6,911 %. Významné teplotní body jsou 563 °C, 960 °C a 1052 °C, kdy docházelo k endotermním jevům a úbytku hmotnosti vzorku. Při 563°C s největší pravděpodobností došlo k vyhoření zbytku organických složek, při 960 °C k rozkladu zbytkového vápence a při 1052°C už mohlo docházet k rozkladu původní fáze.



Obrázek 45: Výsledky TGA pro glycinovou metodu.

Navážka vzorku pro glycinovou metodu byla 33,971 mg. Celkový procentuální úbytek hmotnosti do 1200 °C byl 7,17 %. Významné teplotní body jsou 561 °C, 976 °C a 1053 °C, při těchto teplotách docházelo k endotermním reakcím a úbytku hmotnosti, docházelo tedy k rozkladným dějům. Při 561 °C k rozkladu zbytku organické složky, 976 °C pravděpodobně k rozkladu zbytkového vápence a při 1053 °C k rozkladu původní fáze.

2 Lisování a slinování

Keramický prášek byl lisován v na pístovém laboratorním lisu. Keramický prášek byl před samotným lisováním opakovaně předlisován, pomlet a granulován přes sítko, aby bylo dosaženo ideálního granulometrického složení a došlo k odstranění veškerého vzduchu mezi částicemi. Lisování bylo prováděno při různých tlacích i postupným přidáváním tlaku a velmi pomalým zmenšováním lisovací síly. Byl pozorován i vliv pojiva (kyseliny sterové a kyseliny olejové) na výsledné tablety. Obsah pojiva v prášku byl stanoven na 3 %, kyselina stearová byla rozpuštěna v zahřátém etanolu a následně pomleta s keramickým práškem, aby došlo k dostatečnému obalení částic pojivem. Pozitivní vliv přídavku pojiva na lisování nebyl prokázán. Kyselina olejová se osvědčila pro ošetření formy pro lepší odformování. U tablet lisovaných bez pojiva se projevil laminární efekt až po slinutí, u tablet s přídavkem pojiva již po odformování. Celkově lze proces lisování považovat za neúspěšný, neboť se nepodařilo připravit jedinou celistvou tabletu. Tablety byly po nalisování „ořezány“ tak, aby došlo k odstranění laminárních defektů. Důvodem neúspěšného lisování může být neoptimální granulometrické složení prášků a výběr a poměr pojivového systému.



Obrázek 46: Nahoře vlevo oříznuté nalisované tablety, vpravo laminární defekt na nalisované neslinuté tabletě. Dolé též laminární defekt na nalisované neslinuté tabletě (fotografie s defekty zvětšeny 10x)

Všechny vzorky byly podsypány keramickým práškem a uloženy na pálicí podložku pro výpal. Slinování bylo prováděno pro všechny tři vzorky najednou za stejných teplotních podmínek v laboratorní peci 018LP s regulátorem Ht Ceramic – C42. Rychlost ohřevu pece byla nastavena na $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ až na hodnotu 550°C s výdrží 4 hodiny, aby došlo k postupnému odstranění organických zbytků a pojiva. Následně teplota stoupala rychlostí $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na 1150°C (slinovací teplota) s výdrží 2 hodiny. Poté byla pec nastavena na řízené chlazení na 400°C rychlostí $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Kvůli nedostatku optimálních vzorků bez nehomogenit a prasklin byly po stanovení hustoty a výsledků ze SEM ty samé vzorky vypáleny ještě jednou. Ohřev pece byl nastaven na $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 1150°C s 10 hodinovou výdrží a řízeným chlazením rychlostí $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na 400°C . Celková doba výpalu vzorků tedy byla 12 hodin.

3 Zkoumání vlastností slinutého materiálu

3.1 Hustota slinutých vzorků

Hustota slinutých vzorků byla měřena dle normy ISO 5017:2013 [51] hydrostatickým vážením, jehož princip je založen na Archimedově zákoně. Vzorky byly sušeny v sušárně na 120°C po dobu minimálně 12 hodin a následně se zvážily (m_f). Skleněná kádinka se suchými vzorky byla umístěna do exsikátoru, který byl připojen na membránovou vývěvu. Z exsikátoru byl vyčerpán vzduch a bylo udržováno vakuum po dobu jedné hodiny, aby došlo k odčerpání vzduchu i ze všech pórů v tabletách. Poté byl do kádinky načerpán isopropanol do minimální výšky hladiny 20 mm. Další hodinu bylo udržováno vakuum. Poté byl exsikátor zavzdušněn a vzorky se nechaly ještě jednu hodinu odstát, aby se isopropanol dostal do všech pórů. Za použití soupravy na měření hustoty byly vzorky

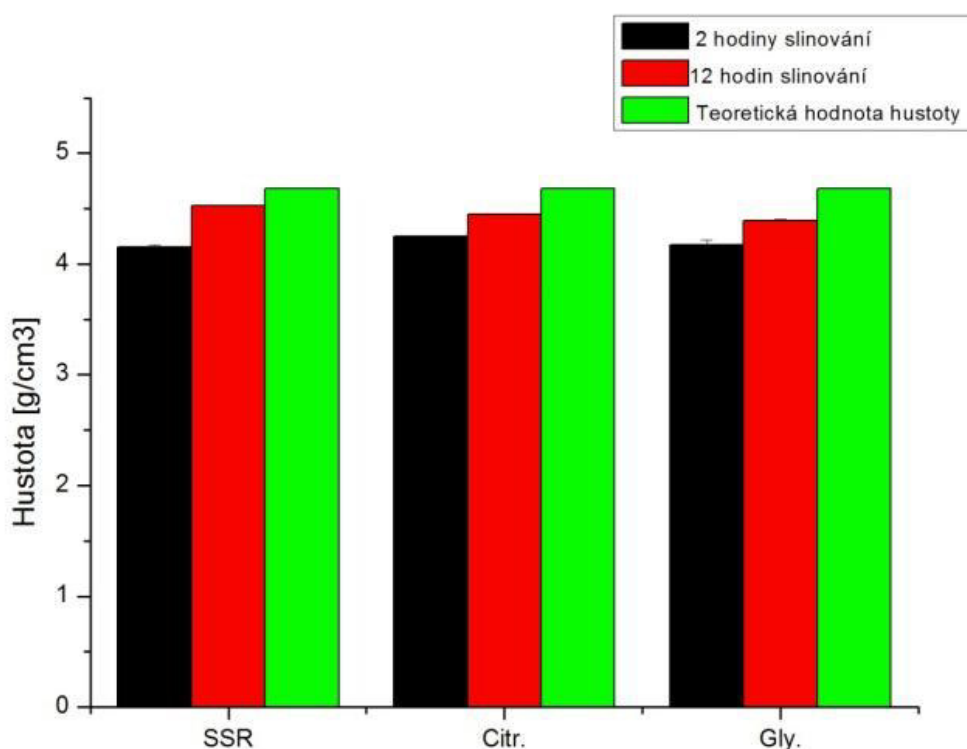
nejprve zváženy v isopropanolu (m_2) a poté na vzduchu (m_3) – povrch vzorku byl nejprve jemně osušen a zbaven kapek isopropanulu na povrchu. Objemová hmotnost se vypočítá podle vzorce:

$$\rho = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_{isoprop.}.$$

Hustota isopropanolu ($\rho_{isoprop.}$) byla odečtena dle jeho aktuální teploty z tabulek a vynásobena korekčním faktorem [52]. Dále byla vypočtena zdánlivá porosita vzorku (π_a):

$$\pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 [\%].$$

Všechna měření byla opakována třikrát, byly měřeny hodnoty tablet po 2 hodinách výpalu na 1150 °C a po 12 hodinách výpalu na 1150 °C. Vypočtené hodnoty byly porovnány s teoretickou hustotou, která je pro čistou fázi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 4,677 g/m³. Naměřené výsledky jsou uvedeny v *Tabulce 9* a porovnány na *Obrázku 47*.



Obrázek 47: Porovnání hustot slinutých vzorků po 2 hodinách a 12 hodinách s teoretickou hodnotou hustoty pro čistou fázi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

Tabulka 9: Vypočtené hodnoty hustot pro vzorky rozdělené podle doby slinování a metody přípravy keramického prášku.

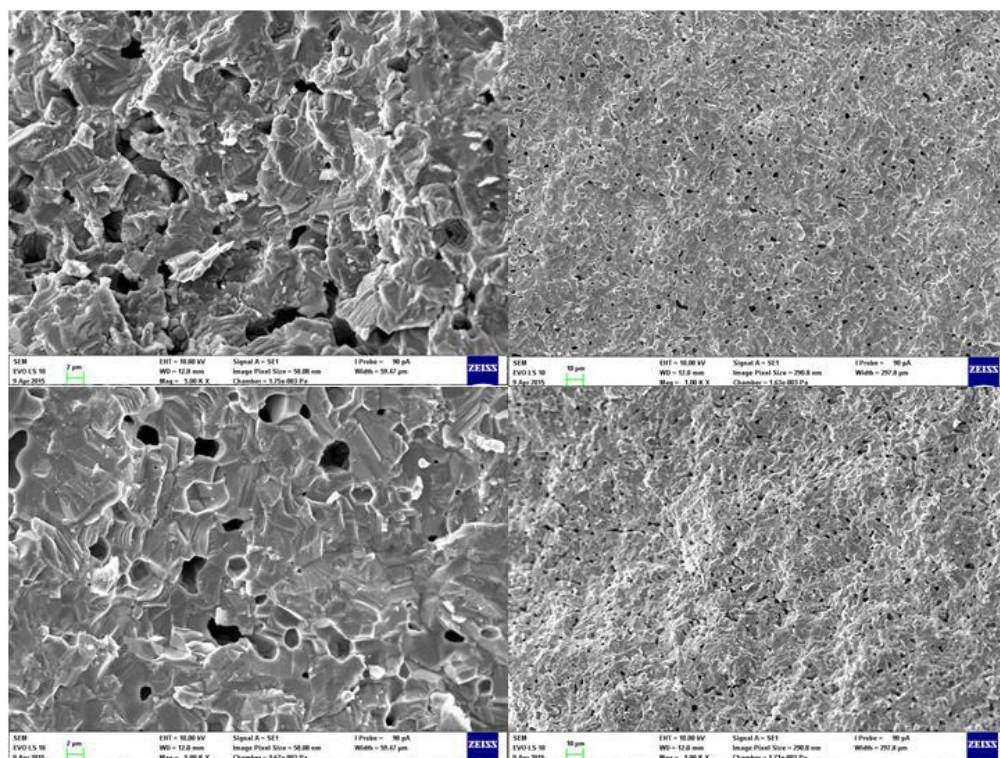
Po 2 hodinách výpalu			
	Naměřená hustota vzorku[g/m ³]	Zdánlivá porosita vzorku [%]	Relativní hustota vzorku [%]
SSR	4,15	11,3	84,5
	4,13	11,8	84,1
	4,18	10,5	85,3
Průměr	4,15	11,21	84,64
SD	0,02	0,54	0,52
RSD	0,43	4,82	0,62
Citr.	4,24	3,4	92,4
	4,25	3,4	92,3
	4,25	2,7	93,1
Průměr	4,25	3,17	92,58
SD	0,00	0,34	0,34
RSD	0,03	10,85	0,37
Gly.	4,23	7,6	88,2
	4,16	9,2	86,6
	4,13	9,0	86,9
Průměr	4,17	8,60	87,23
SD	0,04	0,72	0,68
RSD	0,99	8,36	0,78
Po 12 hodinách výpalu			
SSR	4,53	0,4	95,1
	4,52	1,1	94,4
	4,52	0,2	95,3
Průměr	4,52	0,57	94,90
SD	0,01	0,39	0,39
RSD	0,17	68,23	0,41
Citr.	4,45	0,5	95,0
	4,45	0,7	94,9
	4,44	0,1	95,5
Průměr	4,45	0,43	95,13
SD	0,01	0,25	0,25
RSD	0,11	57,50	0,26
Gly.	4,40	0,6	95,0
	4,39	0,8	94,8
	4,39	0,6	95,0
Průměr	4,39	0,66	94,95
SD	0,01	0,12	0,11
RSD	0,18	17,47	0,12

*Pozn. Pro výpočet byla použita teoretická hodnota 4,677 g/cm³.

V *Tabulce 9* jsou uvedeny hodnoty vypočtené z naměřených hodnot pro hustotu vzorku. Všechny měření byla opakována třikrát. Významné hodnoty jsou vyznačeny silně. Po 2 hodinách výpalu na 1150 ° dosáhly nejlepší hodnoty hustoty vzorky z keramického prášku připraveného citrátovou metodou, tato hodnota byla $4,45 \pm 0,03 \text{ g/m}^3$, tedy 92,58 % hodnoty teoretické hustoty. Vzorky z keramického prášku připraveného glycinovou metodou dosáhly hodnot $4,17 \pm 0,99 \text{ g/m}^3$, tato hodnota je 87,23 % teoretické hodnoty hustoty. Vzorky z keramického prášku připraveného tuhofázovou reakcí dosáhly nejnižších hodnot - $4,15 \pm 0,43 \text{ g/m}^3$, 84,64 % teoretické hodnoty hustoty. Po 12 hodinách slinování na 1150 °C dosáhly všechny vzorky téměř 95 % teoretické hodnoty hustoty. Vzorky z keramického prášku připraveného citrátovou metodou měly hustotu $4,45 \pm 0,11 \text{ g/m}^3$ (95,13 %) z keramického prášku připravené glycinovou metodou $4,39 \pm 0,18 \text{ g/m}^3$ (94,95 %) a vysokoteplotní tuhofázovou reakcí $4,52 \pm 0,17 \text{ g/m}^3$ (94,90 %).

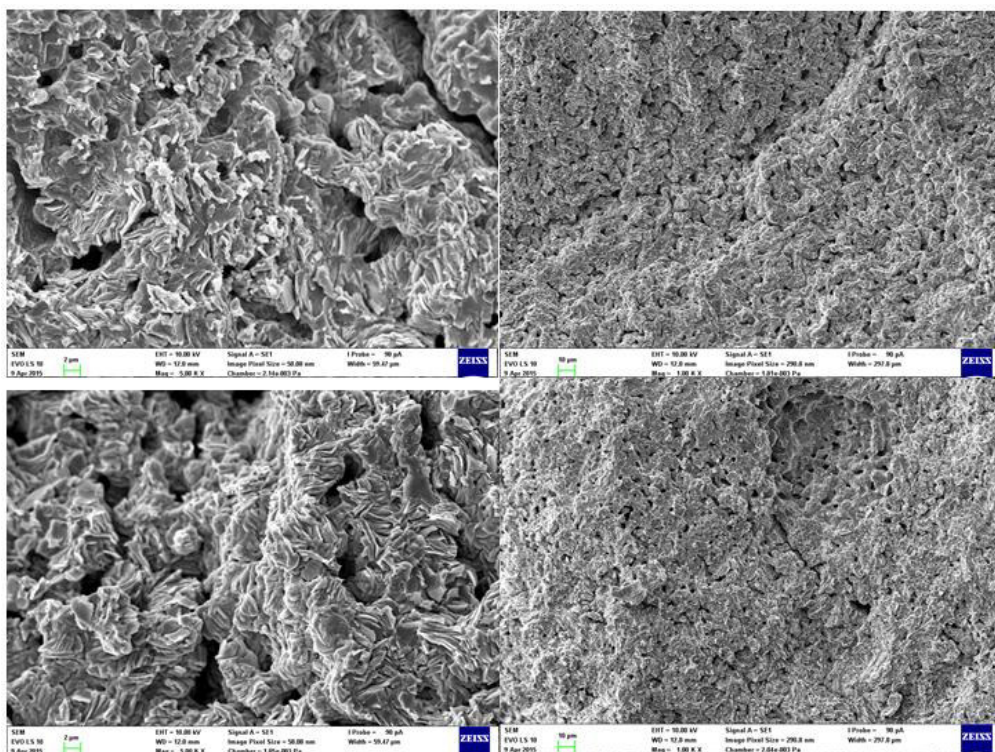
3.2 SEM

Slinuté tablety, u kterých byla změřena hustota, byly zlámány a malý úlomek byl pozorován pomocí elektronové skenovací mikroskopie. U tablet, které byly slinovány dvě hodiny na 1150 °C, bylo pozorováno velké množství pórů.



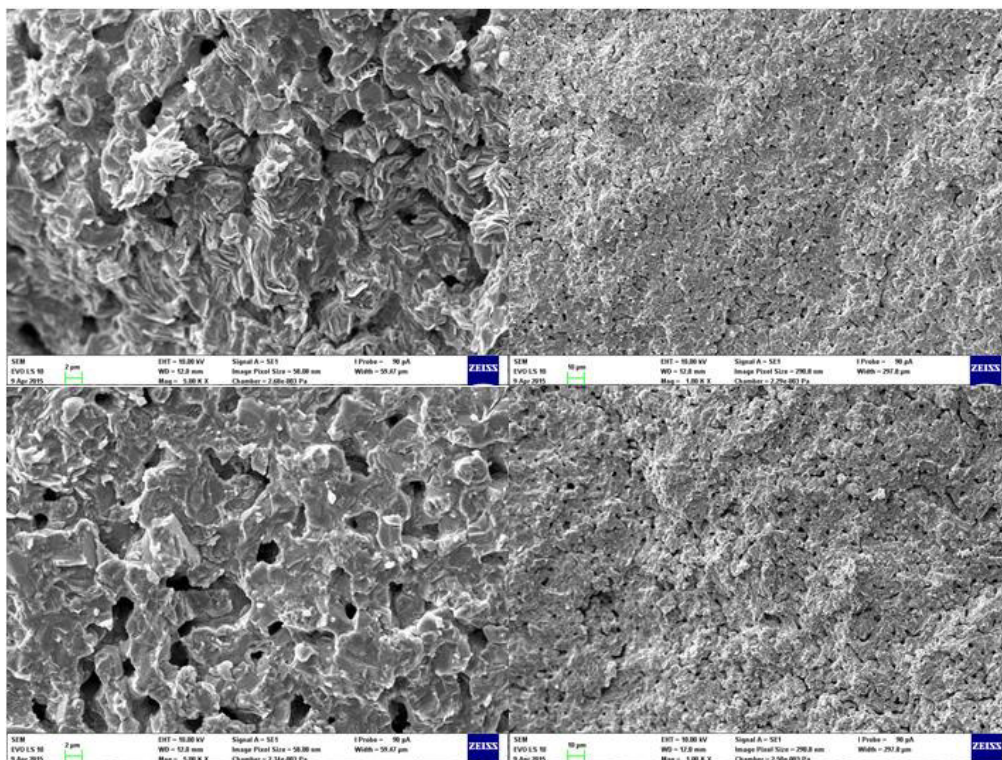
Obrázek 48: Vzorky připravené z prášku syntetizovaného citrátovou metodou, slinované 2 hodiny na 1150 °C, vlevo zvětšení 5000 x, vpravo 1000x, nahoře vzorky lisované bez použití pojiva, dole s pojivem

Na *Obrázku 48* vlevo lze pozorovat pozitivní vliv pojiva na slinování. Tablety, u kterých bylo použito pojivo (vlevo dole) je sice znatelná lamelární struktura, ale přechod fází není tak ostrý jako na snímku vlevo nahoře.



Obrázek 49: Vzorky připravené z keramického prášku syntetizovaného glycinovou metodou, 2 hodiny slinování na 1150 °C, vlevo zvětšení 5000 x, vpravo 1000 x, nahoře vzorky lisované bez pojiva, dole s pojivem

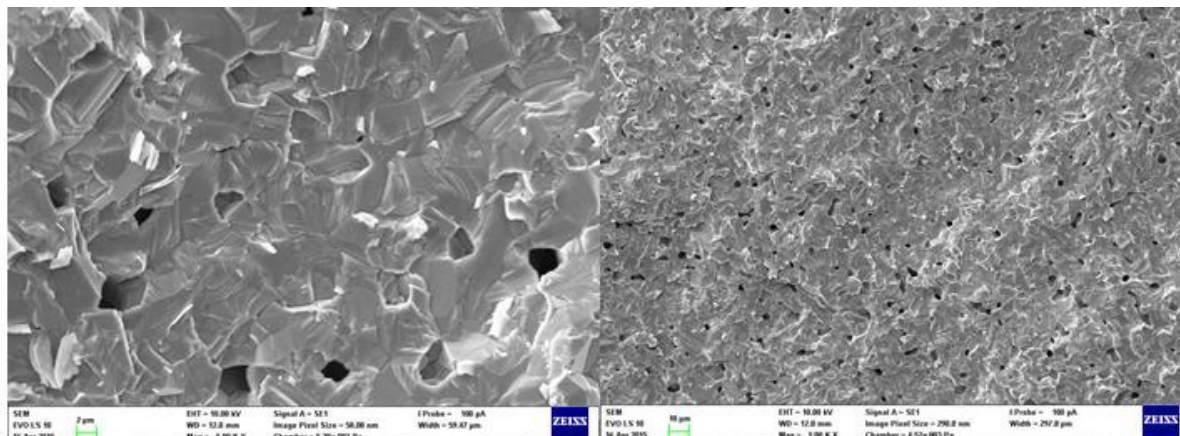
Pro vzorky lisované z prášku připraveného glycinovou metodou byly dvě hodiny slinování nedostatečné. Jednotlivé fáze nejsou slinuty, ani nelze pozorovat vliv použití pojiva (viz. *Obrázek 49*).



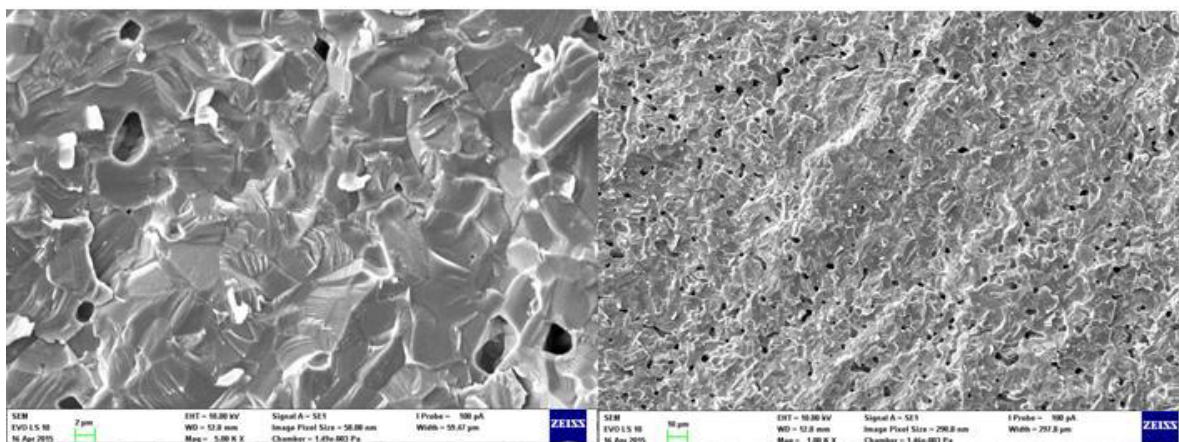
Obrázek 50: Vzorky připravené z prášku syntetizovaného tuhofázovou reakcí, vlevo zvětšení 5000 x, vpravo 1000 x, nahoře vzorky lisované bez použití pojiva, dole s pojivem

U vzorků lisovaných z prášku připraveného vysokoteplotní tuhofázovou reakcí lze stejně jako u citrátové metody pozorovat pozitivní vliv pojiva na slinování. Na *Obrázku 50* vlevo dole jsou fáze více slinuté než na horním snímku. U vysokoteplotní tuhofázové reakce byla naměřena nejnižší skutečná hodnota hustoty a to také odpovídá velmi vysokému výskytu pórů ve vzorku.

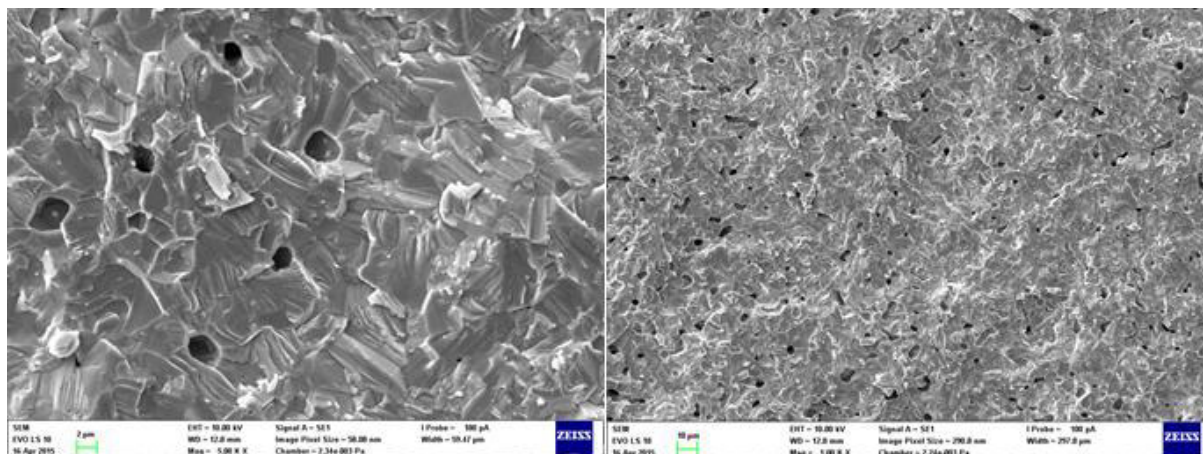
Po pozorování tablet vypálených 2 hodiny byly tablety s pojivem slinovány ještě jednou 10 hodin na stejnou teplotu – 1150 °C, aby bylo dosaženo menší pórovitosti a lépe slinutých fází. Celková doba slinování pro tyto vzorky tedy byla 12 hodin. Po této době hodnota hustoty všech vzorků vzrostla na 95 % hodnoty teoretické hustoty pro čistou fázi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Fáze byly více slinuté a výskyt pórů nižší.



Obrázek 51: Citrátová metoda, 12 hodin slinování na 1150 °C, vlevo zvětšení 5000 x, vpravo 1000 x



Obrázek 52: Glycinová metoda, 12 hodin slinování na 1150 °C, vlevo zvětšení 5000 x, vpravo 1000 x

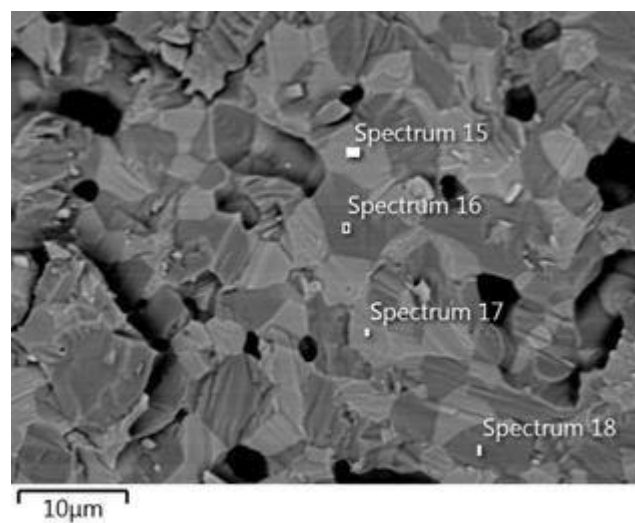


Obrázek 53: SSR, 12 hodin slinování na 1150 °C, vlevo zvětšení 5000 x, vpravo 1000 x

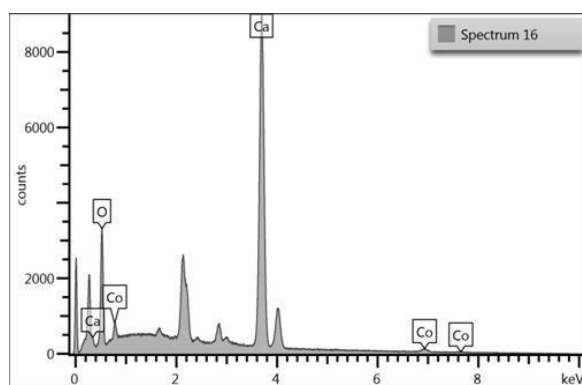
Vypálené vzorky byly pozorovány v módu SE (detekce sekundárních elektronů) viz *Obrázky 51-53*, ale také v módu BSE odražené elektrony (detekce odražených elektronů). Na *Obrázcích 54 - 59* lze jasně rozeznat světlé a tmavé fáze, světlé fáze obsahují více kobaltu – větší protonové číslo, těžší fáze a tmavé naopak více vápníku. Ze snímků byly také grafickou lineární průřezíkovou metodou odečteny velikosti zrn. Veškeré výsledky včetně atomových poměrů jednotlivých prvků a skutečné hodnoty hustoty pro daný vzorek jsou uvedeny v *Tabulkách 10 - 12*. Poměr prvků Ca/Co byl vypočten jako průměrná hodnota ze tří měření provedených pro každou fázi.

Tabulka 10: Výsledky z BSE pro citrátovou metodu.

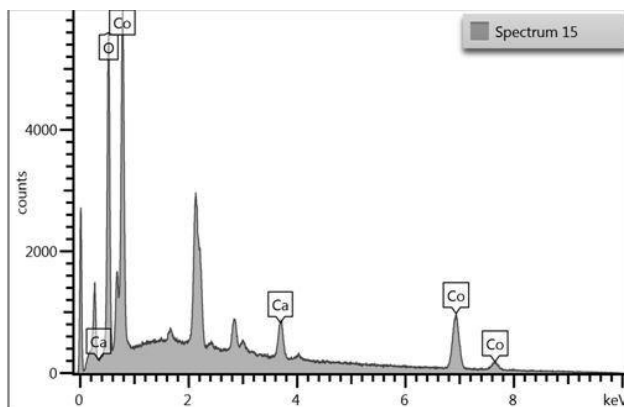
Citrátová metoda		
Velikost zrn [μm]	Poměr Ca:Co	
6,98	Světlá fáze	Atom. %
4,308	O	35,475
6,379	Ca	4,55
6,955	Co	59,975
5,078	Tmavá fáze	Atom. %
6,276		
5,008		
4,549		
6,211	Reálná hustota	4,4453 g/cm ³
3,759		
4,718		
Průměr		
5,474		



Obrázek 54: Citrátová metoda - BSE spektrum, 12 hodin slinování na 1150 °C



A

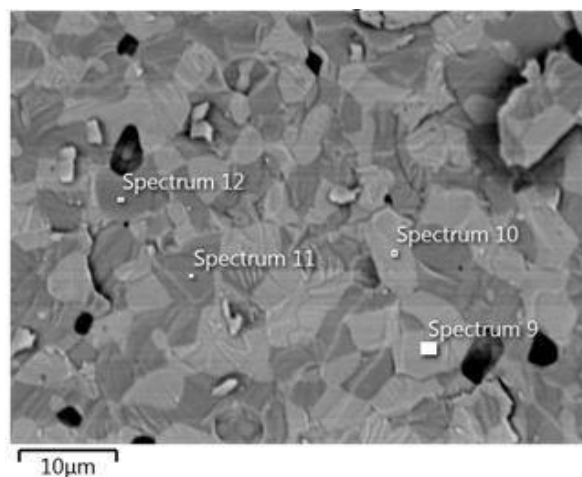


B

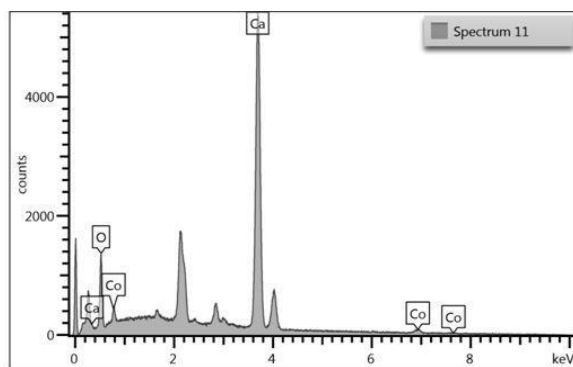
Obrázek 55: Elektronové spektrum pro tablety z prášku připraveného citrátovou metodou, spektrum 15 (A) popisuje světlou (těžší oblast) a spektrum 16 (B) tmavou oblast

Tabulka 11: Výsledky z BSE pro glycinovou metodu.

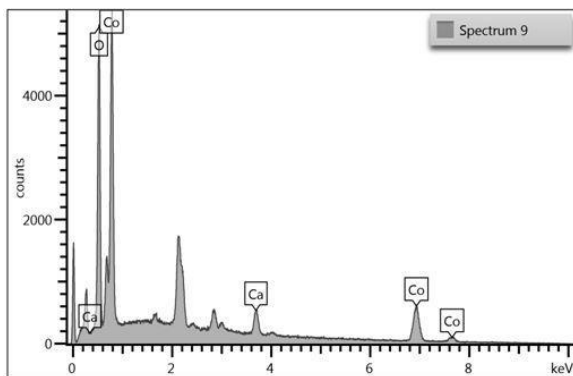
Glycinová metoda		
Velikost zrn [μm]	Poměr Ca:Co	
3,951	Světlá fáze	Atom. %
3,688	O	33,255
3,03	Ca	4,22
5,023	Co	62,52
5,992	Tmavá fáze	Atom. %
7,654		
3,248		
4,752		
4,752	Ca	65,83
6,719	Co	7,17
5,093	Reálná hustota 4,3933 g/cm ³	
5,305		
4,816		
3,664		
3,703		
6,51		
3,471		
Průměr	4,789	



Obrázek 56: Glycinová metoda - BSE spektrum, 12 hodin slinování na 1150 °C



A

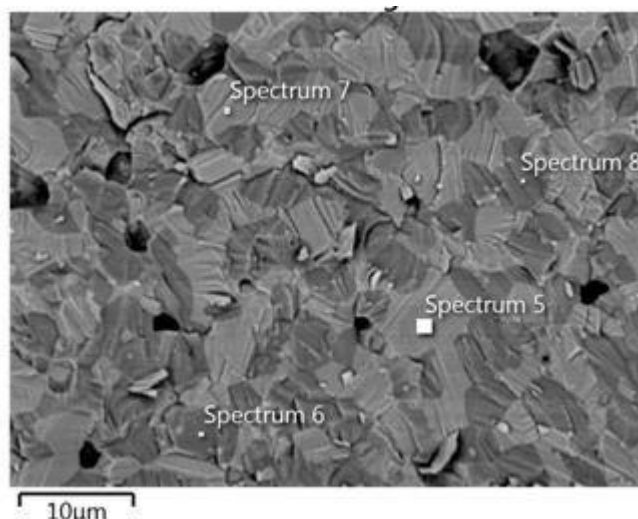


B

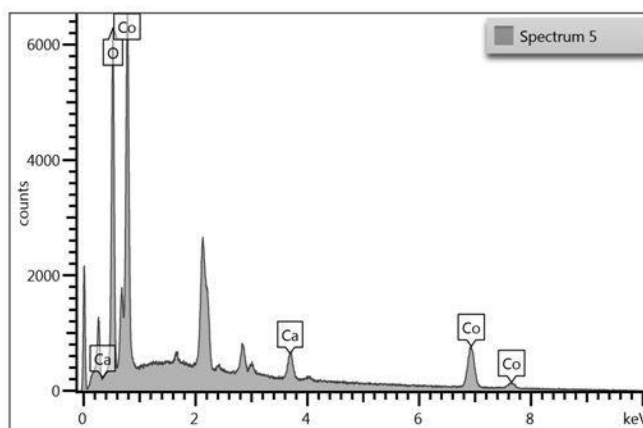
Obrázek 57: Elektronové spektrum pro tablety z prášku připraveného glycinovou metodou, spektrum 9 (A) popisuje světlou (těžší oblast) a spektrum 11(B) tmavou oblast

Tabulka 12: Výsledky z BSE pro tuhofázovou reakci.

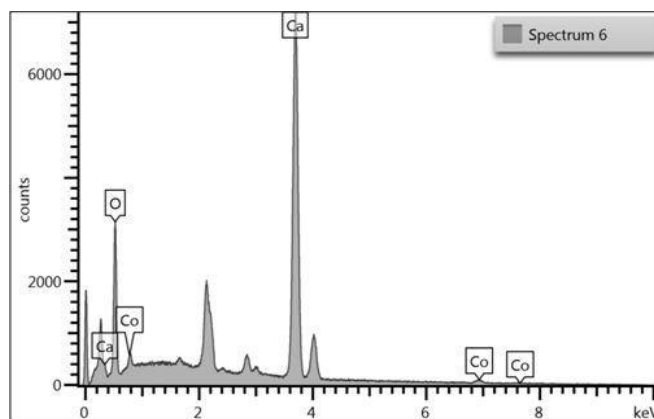
Vysokoteplotní tuhofázová reakce		
Velikost zrn [μm]	Poměr Ca:Co	
2,713	Tmavá fáze	Atom. %
3,713	O	42,8
3,428	Ca	40,03
3,834	Co	15,26
3,988	Světlá fáze	Atom. %
4,31	O	34,05
2,48	Ca	14,1
4,687	Co	51,85
3,992	Reálná hustota 4,5240 g/cm ³	
4,012		
1,9		
4,815		
2,735		
2,65		
Průměr	3,505	



Obrázek 58: Vysokoteplotní tuhofázová reakce - BSE spektrum, 12 hodin slinování na 1150 °C



A

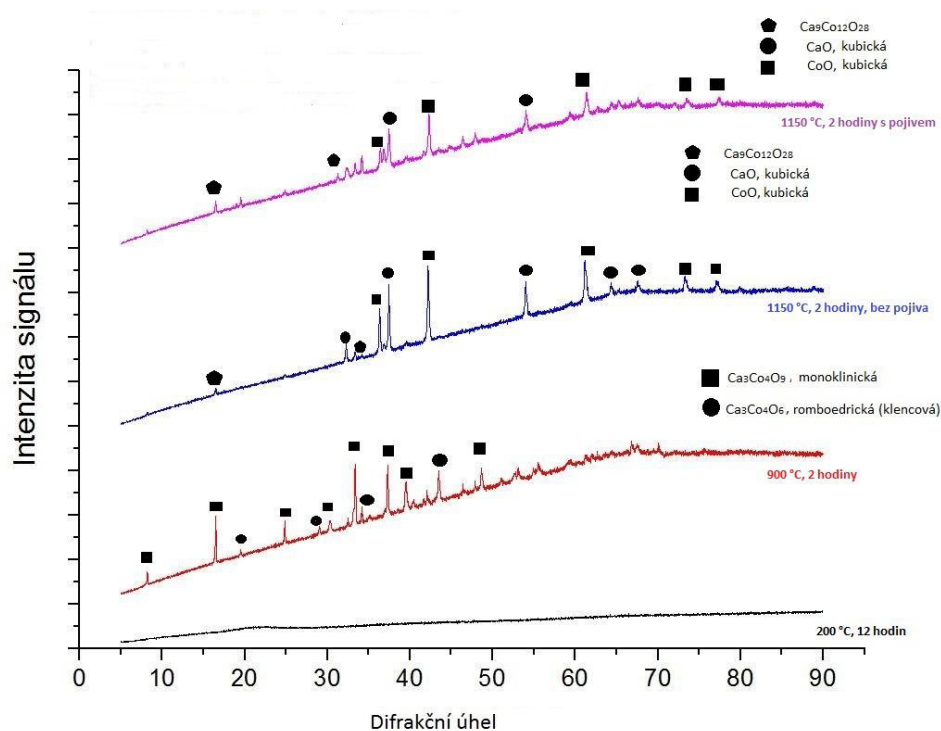


B

Obrázek 59: Elektronové spektrum pro tablety z prášku připraveného vysokoteplotní tuhofázovou reakcí, spektrum 5 (A) popisuje světlou (těžší oblast) a spektrum 6 tmavou oblast (B)

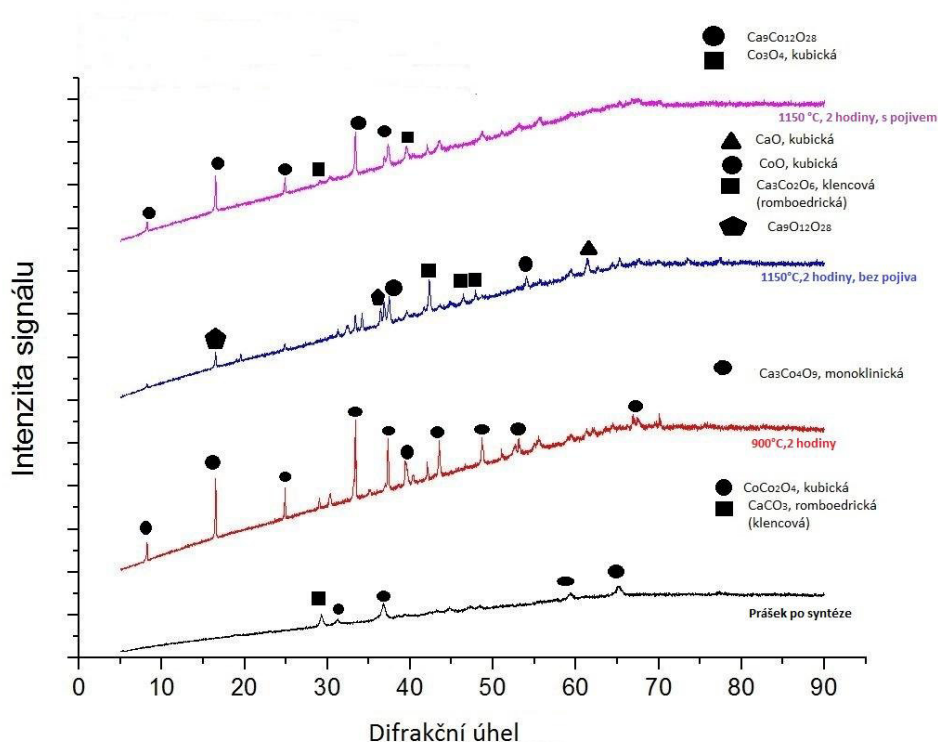
3.3 Rentgenová difrakční analýza

U slinutých vzorků byla též provedena rentgenová difrakční analýza. Na *Obrázcích 60-62* jsou zobrazeny vývoje krystalových fází pro jednotlivé vzorky. První křivka vždy zobrazuje keramický prášek přímo po syntéze, druhá zobrazuje keramický prášek po kalcinaci na 900 °C, třetí již slinutý vzorek lisovaný bez pojiva a čtvrtá slinutý vzorek lisovaný s pojivem. U všech vzorků došlo při výpalu na 1150 °C vlivem vysoké teploty ke ztrátě monoklinické krystalové struktury $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.



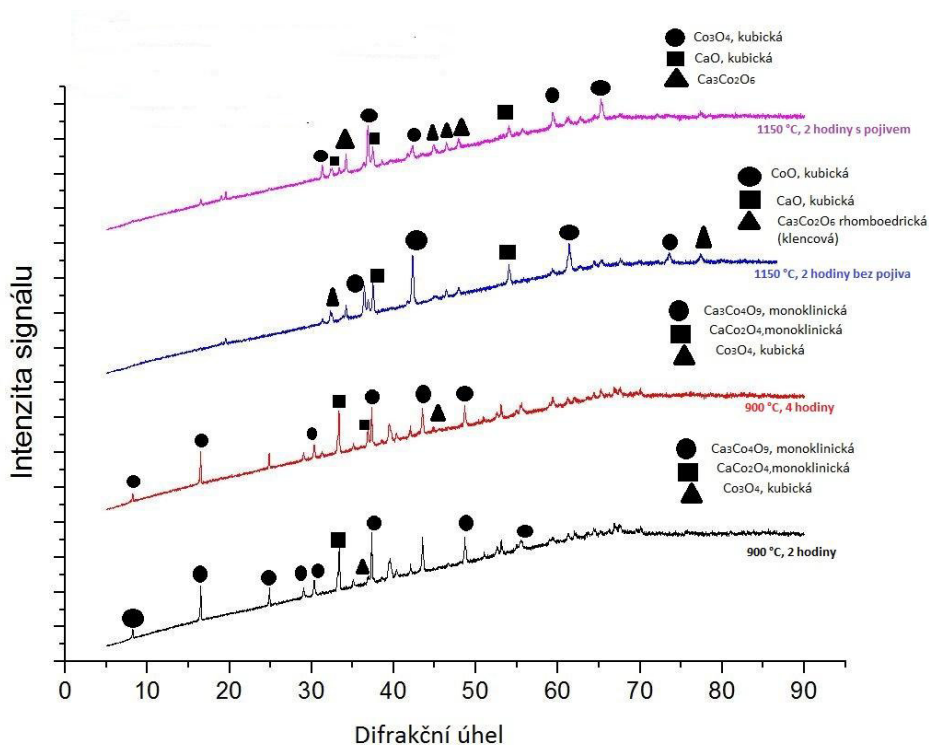
Obrázek 60: Vývoj krystalové struktury pro keramický prášek připravený citrátovou metodou

Pro $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ není známa struktura krystalové mřížky (neúplný záznam v databázi). Proto není uvedena v popisu.



Obrázek 61: Vývoj krystalové struktury pro keramický prášek připravený glycinovou metodou

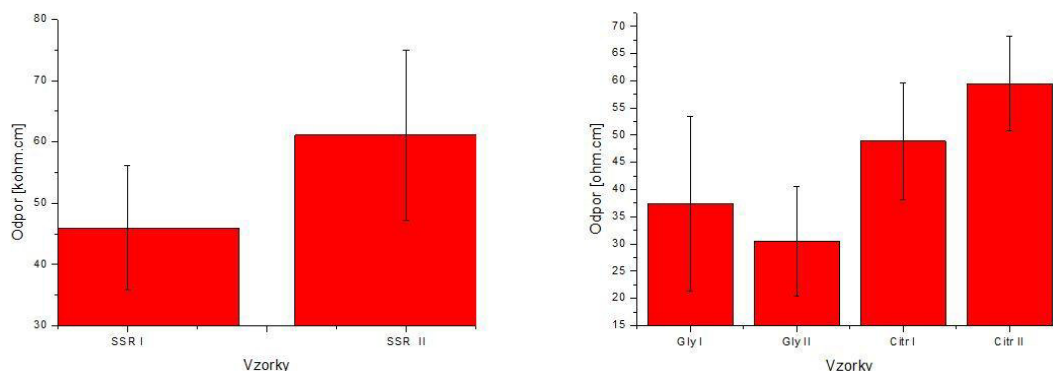
U glycinové metody s použitím pojiva, jako u jediné (viz. Obrázek 61) nedošlo k rozkladu na CaO a CoO. Původní struktura ale nezůstala zachována.



Obrázek 62: Vývoj krystalové struktury pro keramický prášek připravený vysokoteplotní tuhofázovou reakcí.

3.4 Měření elektrických vlastností

Soubor výsledků byl otestován na odlehlost pomocí Grubbsova testu s kritickou hodnotou $T < 2,623$ pro $\alpha = 0,05$. Odlehlé výsledky byly ze souboru pro další zpracovávání vyloučeny. Tyto odlehlé hodnoty – ve všech případech velmi vysoké – byly naměřeny u okrajů tablet. U okrajů vzorků je možný vyšší výskyt laminárních defektů vzniklých během lisování, které mohou způsobovat větší hodnotu odporu v těchto místech.



Obrázek 63: Hodnoty odporu pro jednotlivé vzorky

Nejvyšší hodnoty odporu byly naměřeny pro vzorky nalisované z prášku připraveného vysokoteplotní tuhofázovou reakcí. To je způsobeno tím, že tablety připravené touto metodou obsahovaly velké množství pórů. Nejnižší hodnoty a tím i nejlepší vodivost byla stanovena pro tablety nalisované z prášku připraveného citrátovou metodou. Především díky vysoké hodnotě teoretické hustoty a stupně slinutí vzorku. Průměrné hodnoty výsledků jsou uvedeny v *Tabulce 13*.

Tabulka 13: Průměrné hodnoty naměřených výsledků.

Metoda přípravy prášku	Povrchový odpor	Povrchová vodivost
SSR	$53,51 \pm 12,02 \text{ k}\Omega \times \text{cm}$	$0,020 \pm 0,005 \text{ mS/cm}$
Citrátová	$33,90 \pm 13,06 \text{ }\Omega \times \text{cm}$	$0,034 \pm 0,012 \text{ S/cm}$
Glycinová	$54,15 \pm 9,68 \text{ }\Omega \times \text{cm}$	$0,019 \pm 0,004 \text{ S/cm}$

4 Shrnutí výsledků

Cílem této diplomové práce bylo syntetizovat keramický prášek termoelektrického materiálu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ třemi různými cestami: vysokoteplotní tuhofázovou reakcí, glycinovou metodou a citrátovou metodou. Všechny tři syntézy byly úspěšné. Vysokoteplotní tuhofázová reakce byla provedena opakovaným mletím v kulovém mlýnu a kalcinací v laboratorní muflové peci na 900°C . Vstupními surovinami pro tuhofázovou reakci byly octan kobaltnatý a uhličitán vápenatý. Po XRD analýze musela být teoretická navážka snížena o 5 % CaO , které ve vzorku po kalcinaci přebývalo. Získaný prášek lze popsat jako nejhrubší ze všech tří keramických prášků s velkým množstvím shluků. Pro citrátovou metodu byly jako vstupní suroviny použity dusičnan vápenatý, dusičnan kobaltnatý, kyselina citrónová a EDTA. Jejich teoretická navážka musela být stejně jako u vysokoteplotní tuhofázové reakce snížena o 5 % CaO . Z důvodu citlivosti EDTA na pH musely být jednotlivé suroviny rozpouštěny zvlášť a hodnota pH musela být upravována pomocí vodného roztoku amoniaku, aby nedošlo k vysrážení EDTA z roztoku. Prekurzor keramického prášku, který vznikl po pyrolýze organické složky při 200°C , obsahoval shluky, ale byl jemnější než prášek připravený tuhofázovou

reakcí. Nejjemnější prášek byl získán glycinovou metodou. Jako vstupní suroviny byly použity dusičnan vápenatý, dusičnan kobaltnatý a glycin, NO_3^- skupiny slouží jako oxidovadlo, glycin jako palivo. Poměr G/N byl stanoven na 1:1, aby nedocházelo k příliš explozivnímu samovznícení glycinu a tím i k úletu a ztrátě keramického prášku. Glycinová metoda je jedinou metodou, kde by teoreticky díky vyšší teplotě reakce měla být přítomna hned po syntéze požadovaná struktura keramického prášku, ale i přesto byl prášek, tak jako všechny ostatní, kalcinován na 900 °C.

U všech připravených prášků byla provedena XRD analýza, měření velikosti aglomerátů částic a pozorování na SEM. Podrobné výsledky jednotlivých analýz jsou uvedeny v příslušných kapitolách. U prášků byla v jednotlivých krocích přípravy provedena rentgenová difrakční analýza. Ve všech třech prášcích se vyskytuje požadovaný kobaltit $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ s monoklinickou mřížkou. Prášek připravený glycinovou metodou je jediný, který obsahuje pouze fázi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ s monoklinickou krystalovou mřížkou, také na rozdíl od citrátové metody lze pozorovat krystalové fáze ihned po syntéze. Krystalické fáze jsou v prášku přítomny díky vysoké teplotě exotermní reakce, která proběhla při samovznícení glycinu. U citrátové metody se ihned po pyrolýze gelu vyskytuje pouze amorfni fáze a po kalcinaci se vyskytuje více fází. U vysokoteplotní tuhofázové reakce lze pozorovat rozdíl v kvantitě jednotlivých fází, ale i po druhé kalcinaci jsou zastoupeny tři.

Z měření velikosti částic vyplývá, že nejmenší aglomeráty tvořil prášek připravený vysokoteplotní tuhofázovou reakcí. Percentilní hodnota D_{99} pro vysokoteplotní tuhofázovou reakci byla 6,89 μm , 99 % aglomerátů částic má tedy velikost stejnou, nebo nižší. U citrátové metody se tvoří větší shluky, hodnota D_{99} byla naměřena jako 16,79 μm , největší aglomeráty částic se tvořily u prášku připraveného glycinovou metodou, hodnota D_{99} byla 95,91 μm . Nepřesnost měření u laserové difrakce může být způsobena zkreslením, které způsobují velké aglomeráty. Pozorování pomocí SEM ukázalo vrstevnatou strukturu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. U všech vzorků byly pozorovány oktaedrické destičky CoO_2 , které obklopují menší částice $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+\delta}$. Pro všechny vzorky byla vyhodnocena i elektronová spektra z BSE. U prášku připraveného tuhofázovou reakcí se vyskytovaly stopy Zr, jedná se o „omel“ z mlecí misky, která je vyrobena ze ZrO_2 . U citrátové metody se v jednom ze vzorků objevilo i nepatrné množství křemíku. Ke kontaminaci vzorku došlo z důvodu seškrabování „přípečeného“ gelu po pyrolýze ze dna misky. Na snímcích ze SEM lze také pozorovat shluky částic – aglomeráty. Z těchto snímků byla také pomocí grafického editoru změřena velikost jednotlivých částic. Pro vysokoteplotní tuhofázovou reakci velké destičky dosahovaly rozměrů od 1,5 do 2 μm , malé částice okolo 0,6 μm . Pro citrátovou metodu se velikost oktaedrických destiček pohybovala okolo 1 μm a malých částic okolo 0,5 μm . Pro prášek připravený glycinovou metodou velké oktaedrické destičky dosahovaly rozměrů okolo 1 μm a malé částice 0,13 μm . Toto grafické vyhodnocení již lépe odpovídá teoretickým předpokladům, že vysokoteplotní tuhofázová reakce poskytuje velké částice a glycinová naopak velmi jemné, malé částice. Problémem u glycinové metody je tvorba aglomerátů.

Další analýzou provedenou na keramickém prášku byla žárová mikroskopie pro stanovení vhodné slinovací teploty pro dále připravované tablety. Hodnoty slinovací teploty byly odečteny z derivace plochy vzorku v závislosti na teplotě. Pro prášek připravený tuhofázovou reakcí by teplota slinování měla být 1185 °C, citrátovou metodou 1197 °C a glycinovou metodou 1296 °C. Z důvodu technických omezení muflové laboratorní pece byla teplota slinování pro všechny vzorky stanovena na 1150 °C. Jako další termická analýza byla provedena i TGA. U tuhofázové reakce došlo do 1200 °C k úbytku hmotnosti vzorku o 7,059 %. Celkový procentuální úbytek hmotnosti pro citrátovou metodu do 1200 °C byl 6,911 %. Celkový procentuální úbytek hmotnosti pro glycinovou metodou do 1200 °C byl 7,17 %. U všech vzorků byly pozorovány endotermní děje doprovázené úbytkem hmotnosti, jednalo se tedy o rozkladné reakce. Při teplotách okolo 550 °C se rozkládaly organické zbytky, při

teplotě okolo 900 °C docházelo k rozkladu zbytkového vápence a při vyšších teplotách se s největší docházelo k fázovému rozkladu. Fázový rozklad byl s největší pravděpodobností způsoben nestabilním poměrem prvků Ca a Co, neboť z fázového diagramu vyplývá, že struktura je velmi citlivá na tento poměr. Tuhý roztok tedy nebyl za daných podmínek stabilní.

Největším problémem celého experimentu bylo lisování tablet. Bylo vyzkoušeno několik forem, pístových lisů, různých lisovacích podmínek (tlak, čas, postupné přidávání tlaku) a dvě různá pojiva (kyselina stearová a kyselina olejová) a i přes to se nepodařilo nalisovat tabletu, která by po slinutí zůstala celistvá bez laminárních defektů. Bylo prováděno i předlisování, granulace prášku pomocí sítky a mletí prášku, aby došlo k odstranění vzduchu a k rozdrčení aglomerátů. U tablet bez pojiva se laminární defekt projevil až po slinutí, při použití pojiva byly tablety „roztrženy“ již při odformování. Důvodem tohoto problému může být nevhodné granulometrické složení jednotlivých prášků, nevhodný výběr pojivového systému či malé použité lisovací tlaky. Jak již bylo uvedeno, slinování probíhalo při teplotě 1150 °C. Snímky ze SEM ukázaly, že slinovací doba nebyla dostatečná, fáze byly rozdělené a bylo možné pozorovat lamelární strukturu, navíc se v tabletách vyskytovalo velké množství pórů, proto byla poté doba slinování prodloužena o dalších 10 hodin, celková doba slinování tedy byla 12 hodin. Hodnoty hustoty naměřené po prvním slinování se pohybovaly okolo 90 % teoretické hodnoty $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u citrátové metody 4,25 g/cm³, což je 92,58 % hodnoty teoretické hustoty pro čistou fázi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Po 12 hodinách lze na SEM pozorovat slinutí jednotlivých fází a i hodnota hustoty se zvýšila pro všechny vzorky na 95 % teoretické hodnoty pro čistou fázi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

XRD analýza slinutých vzorků ukázala, že již po prvním slinutí došlo k tepelné degradaci původní krystalové fáze $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ a k rozkladu na CaO a CoO. Podmínky pro slinování tedy nebyly pro tento materiál vhodné. Výsledky měření XRD ale zcela neodpovídají výsledkům z měření elektronových spekter. Na elektronových snímcích získaných z BSE módu elektronového mikroskopu jsou přítomny fáze, které obsahují kobalt i vápník dohromady. Dle fázového diagramu (*Obrázek 9, Teoretická část*) mohlo dojít k rozpadu fáze také z důvodu nevhodného poměru atomů vápníku a kobaltu.

Jako poslední byla na slinutých vzorcích měřena povrchová elektrická vodivost, respektive odpor, u hran vzorků byly kvůli výskytu laminárních defektů naměřeny vysoké hodnoty odporu, které byly při statistickém zpracování výsledků vyloučeny. Povrchová vodivost byla vypočtena jako převrácená hodnota naměřeného odporu. Nejlepší výsledky byly naměřeny pro vzorek připravený z prášku syntetizovaného citrátovou metodou, což s největší pravděpodobností souvisí i s tím, že tento vzorek byl nejméně porézní. Hodnota vodivosti byla $0,034 \pm 0,012$ S/cm. Nejhoršího výsledku naopak dosáhl vzorek, který byl připraven z prášku syntetizovaného vysokoteplotní tuhofázovou reakcí. V tomto případě byl naměřený odpor o tři řády vyšší než u citrátové a glycinové metody. Výsledek opět pravděpodobně souvisí s tím, že vzorek byl nejvíce porézní. Hodnota vodivosti byla $0,020 \pm 0,005$ mS/cm

5 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo syntetizovat keramický prášek kobaltitu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ třemi různými metodami. Keramický prášek charakterizovat a dále zpracovat v hutnou keramiku a popsat její vlastnosti. Syntézu keramického prášku lze všemi třemi syntézami považovat za úspěšnou. Pro přípravu čisté fáze bych jako nejvhodnější způsob zvolila glycinovou metodu, na druhou stranu má takto připravený keramický prášek silné sklony k tvorbě aglomerátů. I přes to, že obsahuje nejmenší částice má velmi vysokou hodnotu teploty slinování. Pro lisování tablet by bylo vhodné upravit

podmínky, pro vytvoření kompaktní tablety nebyl zvolen ideální pojivový systém a nebyla možnost využití lisu s vyšší lisovací silou. Pro další analýzu byly použity pouze fragmenty tablet bez okem viditelných laminárních defektů, nehomogenit a prasklin. Teplota slinování byla stanovena na základě analýzy ze žárové mikroskopie. Ani slinovací fáze nebyla úspěšná. Bylo dosaženo 95% hodnoty teoretické hustoty pro čistou fázi $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ale došlo k jejímu rozkladu vlivem vysoké teploty na CaO a CoO . Rozpad fáze může být též způsoben nevhodným stechiometrickým poměrem vápníku a kobaltu, jehož fázová rovnováha je pro stálost dané fáze velmi citlivá.

Pro další výzkum by tedy bylo vhodné upravit granulometrické složení jednotlivých prášků a pojivový systém pro lepší lisování, popřípadě použít lis s větší lisovací silou. Pro lisování keramických prášků jsou vhodnější lisy izostatické. Také by bylo třeba optimalizovat teplotu slinování a slinovat jednotlivé vzorky z různých syntéz za individuálních podmínek.

Seznam použité literatury

- [1] BRÁZDIL, Marian. Možnosti využití termoelektrických jevů pro výrobu elektrické energie z odpadního tepla. Tzb info: stavebnictví. úspory energií [online]. 12.8.2013 [cit. 2015-02-25]. Dostupné z: <http://energetika.tzb-info.cz/kogenerace/10220-moznosti-vyuziti-termoelektrickych-jevu-pro-vyrobu-elektricke-energie-z-odpadniho-tepla>
- [2] OHTAKI, Michitaka, Toshiki TSUBOTA, Koichi EGUCHI a Hiromichi ARAI. High-temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$. Journal of Applied Physics. 1996, vol. 79, issue 3. DOI: 10.1063/1.360976.
- [3] Encyclopedia of materials: science and technology. Amsterdam: Elsevier, 2001, s. 1-11. ISBN 0-08-043152-6.
- [4] FAHLMAN, Bradley D. Materials chemistry. Dordrecht: Springer, 2007, s. 37-38. ISBN 978-1-4020-6119-6.
- [5] CENGEL, Yunus A. Thermodynamics: An Engineering Approach. 3 ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1998, s. 644-645. ISBN 0-07-115247-4.
- [6] REICHL. Seebeckův jev. Encyklopedie fyziky [online]. 2006 [cit. 2015-02-24]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/910-seebeckuv-jev>
- [7] Thermoelectrics. University of Oslo: The Faculty of Mathematics and Natural Sciences Department of Physics [online]. 2012 [cit. 2015-03-25]. Dostupné z: <http://www.mn.uio.no/fysikk/english/research/projects/bate/thermoelectricity/>
- [8] POSPÍŠIL, Zdeněk. Jemná keramika: Úvod a základy technologie. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981.
- [9] Thermoelectric Technical Reference — Power Generation. FERROTEC. Ferrotec [online]. 2001 [cit. 2015-02-24]. Dostupné z: <https://www.ferrotec.com/technology/thermoelectric/thermalRef13/>
- [10] Carnotův cyklus. KATEDRA DIDAKTIKY FYZIKY MFF UK V PRAZE. FyzWeb [online]. [cit. 2015-02-25]. Dostupné z: http://fyzweb.cz/materialy/aplety_hwang/Carnotuv_cyklus/carnot/carnot_cz.html
- [11] KOUMOTO, Kunihito, Ryoji FUNAHASHI, Emmanuel GUILMEAU, Yuzuru MIYAZAKI, Anke WEIDENKAFF, Yifeng WANG, Chunlei WAN a X.-D. ZHOU. Thermoelectric Ceramics for Energy Harvesting. Journal of the American Ceramic Society. 2013, vol. 96, issue 1, s. 1-23. DOI: 10.1111/jace.12076. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/jace.12076>
- [12] ŠIMEK, Petr, Ondřej JANKOVSKÝ, David SEDMIDUBSKÝ a SOFER. Vysokoteplotní termoelektrické materiály typu n. 2014, s. 4. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/DVD/dokumenty/prispevky/309.pdf>
- [13] FAHLMAN, Bradley D. Materials chemistry. Dordrecht: Springer, 2007, 207 - 216. ISBN 978-1-4020-6119-6.
- [14] REICHL. Peltierův jev. Encyklopedie fyziky [online]. 2006 [cit. 2015-02-24]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/911-peltieruv-jev>
- [15] Encyclopedia of materials: science and technology. Amsterdam: Elsevier, 2001, s. 1-11. ISBN 0-08-043152-6.
- [16] MIYAZAKI, Yuzuru, Kazutaka KUDO, Megumi AKOSHIMA, Yasuhiro ONO, Yoji KOIKE a Tsuyoshi KAJITANI. Low-Temperature Thermoelectric Properties of the Composite Crystal $[\text{Ca}_{2}\text{CoO}_{3.34}]_{0.614}[\text{CoO}_{2}]$. Japanese Journal of Applied Physics [online]. 2000, vol. 39, Part 2, No. 6A, L531-L533 [cit. 2015-03-13]. DOI: 10.1143/jjap.39.l531.

- [17] OHTAKI, Michitaka, Toshiki TSUBOTA, Koichi EGUCHI a Hiromichi ARAI. High-temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$. *Journal of Applied Physics*. 1996, vol. 79, issue 3. DOI: 10.1063/1.360976.
- [18] MISTURE, Scott a Doreen EDWARDS. High-temperature oxides thermoelectrics. *American Ceramic Society Bulletin*. 2012, č. 92, s. 24-27.
- [19] J. He, and Y. Liu. Oxide Thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook. *Journal of Materials Research*, 2011 (26), s 1762-1772
- [20] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. Úvod do studia materiálů. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, s. 40-41. ISBN 80-7080-568-4.
- [21] CALLISTER, William D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 5th Ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2000, s. 381-392. ISBN 0-471-32013-7
- [22] AGILANDESWARI, K. a A. RUBAN KUMAR. Synthesis, characterization, temperature dependent electrical and magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ by a starch assisted sol-gel combustion metod. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014, č. 364, s. 117-124.
- [23] J.G. Noudem, D. Kenfaui, D. Chateigner, M. Gomina, The impact of deep levels on the photocurrent transients in semi-insulating GaAs, *J. Electron. Mater.* 40(2011)1100–1106.
- [24] ZHANG, Yan Feng, Jiu Xing ZHANG, Qing Mei LU a Qing Yun ZHANG. Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanoparticles by citrate sol-gel method. *Materials Letters*. 2006, vol. 60, issue 20, s. 2443-2446. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.01.013. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X06000553>
- [25] TANI, Toshihiko, Hiroshi ITAHARA, Changtai XIA a Jun SUGIYAMA. Topotactic synthesis of highly-textured thermoelectric cobaltites. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2003, vol. 13, issue 8 [cit. 2015-03-11]. DOI: 10.1039/b304295b.
- [26] MASSET, A., C. MICHEL, A. MAIGNAN, M. HERVIEU, O. TOULEMONDE, F. STUDER, B. RAVEAU a J. HEJTMANEK. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *Physical Review B* [online]. 2000, vol. 62, issue 1, s. 166-175 [cit. 2015-03-11]. DOI: 10.1103/physrevb.62.166.
- [27] ROWE, David Michael. *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006, 1 v. (various pagings). ISBN 0849322642.
- [28] SEDMIDUBSKÝ, D., V. JAKEŠ, O. JANKOVSKÝ, J. LEITNER, Z. SOFER a J. HEJTMÁNEK. Phase equilibria in Ca–Co–O system. *Journal of Solid State Chemistry*. 2012, vol. 194, s. 199-205. DOI: 10.1016/j.jssc.2012.05.014.
- [29] SHIKANO, Masahiro a Ryoji FUNAHASHI. Electrical and thermal properties of single-crystalline $(\text{Ca}_{2-x}\text{Co}_{3-x})_{0.7}\text{CoO}_2$ with a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ structure. *Applied Physics Letters*. 2003, vol. 82, issue 12, s. 1851-. DOI: 10.1063/1.1562337. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/82/12/10.1063/1.1562337>
- [30] MATSUBARA, Ichiro, Ryoji FUNAHASHI, Tomonari TAKEUCHI a Satoshi SODEOKA. Thermoelectric properties of spark plasma sintered $\text{Ca}_{2.75}\text{Gd}_{0.25}\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics. *Journal of Applied Physics*. 2001, vol. 90, issue 1, s. 462-. DOI: 10.1063/1.1378056. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/90/1/10.1063/1.1378056>
- [31] MADRE, M.A., F.M. COSTA, N.M. FERREIRA, A. SOTELO, M.A. TORRES, G. CONSTANTINESCU, Sh. RASEKH a J.C. DIEZ. Preparation of high-performance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric ceramics produced by a new two-step method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013, vol. 33, issue 10, s. 1747-1754. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.029. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221913000691>

- [32] HANYKÝŘ, Vladimír a Jaroslav KUTZENDÖRFER. Technologie keramiky. Vyd. 2., V Silikátovém svazu 1. Praha: Silikátový svaz, 2008, 387 s., ISBN 978-80-86821-48-1.
- [33] RAHAMAN, M. Ceramic processing and sintering. 2nd ed. New York: M. Dekker, c2003, xiii, 875 p. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 23. ISBN 08-247-0988-8.
- [34] Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O. Perry's Chemical Engineers' Handbook; 6th ed.; McGraw-Hill: New York, 1984, Sec. 8.
- [35] Masters, K. Spray Drying Handbook; 5th ed.; Wiley: New York, 1991.
- [36] Pechini, M. U. S. Patent 3,330,697, 1967.
- [37] Eror, N. G.; Anderson, H. U. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1986, Vol. 73, 571.
- [38] LEE, Hyunsuk, Mingzi HONG, Seungchul BAE, Heungchan LEE, Eunjoo PARK a Keon KIM. A novel approach to preparing nano-size Co₃O₄-coated Ni powder by the Pechini method for MCFC cathodes. *Journal of Materials Chemistry* [online]. 2003, vol. 13, issue 10 [cit. 2015-03-25]. DOI: 10.1039/b303980c.
- [39] Marcilly, C.; Courty, P.; Delmon, B. J. Am. Ceram. Soc. 1970, Vol. 53 (1), 56.
- [40] Chick, L. A.; Pederson, L. D.; Maupin, G. D.; Bates, J. L.; Thomas, L. E.; Exarhos, G. J. Mater. Lett. 1990, Vol. 10 (12), 6. Ceramics and composites processing methods. Editor Narottam P Bansal, A Boccaccini. Hoboken, N.J.: Wiley ;, c2012, x, 585 s. ISBN 978-0-470-55344-2.
- [41] FAHLMAN, Bradley D. Materials chemistry. Dordrecht: Springer, 2007, s. 37-38. ISBN 978-1-4020-6119-6.
- [42] MIYAZAKI, Yuzuru, Kazutaka KUDO, Megumi AKOSHIMA, Yasuhiro ONO, Yoji KOIKE a Tsuyoshi KAJITANI. Low-Temperature Thermoelectric Properties of the Composite Crystal [Ca₂CoO₃ 3.34] 0.614[CoO₂]. *Japanese Journal of Applied Physics* [online]. 2000, vol. 39, Part 2, No. 6A, L531-L533 [cit. 2015-03-13]. DOI: 10.1143/jjap.39.l531.
- [43] FELDHOFF, A., M. ARNOLD, J. MARTYNCZUK, Th.M. GESING a H. WANG. The sol-gel synthesis of perovskites by an EDTA/citrate complexing method involves nanoscale solid state reactions. *Solid State Sciences* [online]. 2008, vol. 10, issue 6, s. 689-701 [cit. 2015-04-10]. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.030.
- [44] CHICK, L.A., G.D. MAUPIN a L.R. PEDERSON. Glycine-nitrate synthesis of a ceramic-metal composite. *Nanostructured Materials*. 1994, vol. 4, issue 5, s. 603-615. DOI: 10.1016/0965-9773(94)90070-1.
- [45] MÁŠILKO, Jiří. Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. In: ChemPoint [online]. Brno, 2011 [cit. 2015-04-14]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [46] MATĚJKA, Pavel. Rentgenová difraktometrie [online]. Praha, 2004 [cit. 2015-04-14]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/matejka/05-RTG-difrakce-09.pdf>. Pezentace z analytické chemie. VŠCHT.
- [47] CHICK, L.A., G.D. MAUPIN a L.R. PEDERSON. Glycine-nitrate synthesis of a ceramic-metal composite. *Nanostructured Materials*. 1994, vol. 4, issue 5, s. 603-615. DOI: 10.1016/0965-9773(94)90070-1.
- [48] ŠIMEK, Michal, Veronika GRUNWALDOVÁ a Bohumil KRATOCHVÍL. SOUČASNÉ METODY MĚŘENÍ VELIKOSTI ČÁSTIC FARMACEUTICKÝCH LÁTEK A JEJICH OMEZENÍ. *Chemické listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2014, č. 108, s. 50-55. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2014_01_50-55.pdf

- [49] WASSERBAUER, Jaromír. Vidět znamená vědět – elektronová mikroskopie. In: ChemPoint [online]. Brno, 2011 [cit. 2015-04-19]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/videt-znamenavedet> ,
- [50] ŠAFÁŘOVÁ, Klára. SKENOVACÍ (RASTROVACÍ) ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE. In: Nanosystémy UPOL [online]. Brno, 2009 [cit. 2015-04-19]. Dostupné z: http://nanosystemy.upol.cz/upload/18/safarova_sem.pdf
- [51] ISO 5017:2013. Dense shaped refractory products - Determination of bulk density, apparent porosity and true porosity. 2013. vyd. Švýcarsko: ISO copyright office.
- [52] Volume Correction Factors — Isopropyl Alcohol (Anhydrous). In: *Industry Canada* [online]. 2011 [cit. 2015-04-14]. Dostupné z: <https://www.ic.gc.ca/eic/site/mc-mc.nsf/eng/lm00131.html>
- [53] CHICK, L.A., G.D. MAUPIN a L.R. PEDERSON. Glycine-nitrate synthesis of a ceramic-metal composite. *Nanostructured Materials*. 1994, vol. 4, issue 5, s. 603-615. DOI: 10.1016/0965-9773(94)90070-1.

Seznam obrázků

OBRÁZEK 1: ZDROJE ODPADNÍHO TEPLA [3]	8
OBRÁZEK 2: SEEBECKŮV (TERMoeLEKTRICKÝ) JEV [6].....	9
OBRÁZEK 3: TERMoeLEKTRICKÉ CHOVÁNÍ PRO POLOVODIČE TYPU P A N [7]	9
OBRÁZEK 4: TERMoeLEKTRICKÝ GENERÁTOR [9] A TERMoeLEKTRICKÁ DVOJICE [1].....	10
OBRÁZEK 5: OXIDOVÉ MATERIÁLY PRO TERMoeLEKTRICKÉ APLIKACE, ROK OBJEVENÍ A MAXIMÁLNÍ NAMĚŘENÉ HODNOTA ZT [27].....	13
OBRÁZEK 6: TERMoeLEKTRICKÉ MATERIÁLY, ROZDĚLENÍ APLIKACE DLE TEPLOTNÍHO ROZSAHU [19].....	13
OBRÁZEK 7: USPOŘÁDÁNÍ STRUKTURY Na_xCoO_2 [27].....	15
OBRÁZEK 8: STRUKTURA $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [25].....	16
OBRÁZEK 9: FÁZOVÝ DIAGRAM PRO Ca-Co-O V KYSLÍKOVÉ ATMOSFÉŘE, ADAPTOVÁNO Z PRÁCE SEDMIDUBSKÉHO [31].....	16
OBRÁZEK 10: ZÁVISLOST SEEBECKOVA KOEFICIENTU NA TEPLOTĚ PRO POLYKRISTALICKÝ SYSTÉM $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0,62}[\text{CoO}_2]$, ADAPTOVÁNO Z PRÁCE MADREHO [31].....	17
OBRÁZEK 11: PROCES ZPRACOVÁNÍ KERAMICKÉHO PRÁŠKU – NÁVAZNOST, PŘEPRACOVÁNO Z: HANYKÝŘ : SPECIÁLNÍ TECHNOLOGIE KERAMIKY 1 [32].....	18
OBRÁZEK 12: SCHÉMA TUHOFÁZOVÉ REAKCE [33]	20
OBRÁZEK 13: SCHÉMA PECHINIHO METODY [38]	22
OBRÁZEK 14: SCHÉMA CITRÁTOVÉ METODY	22
OBRÁZEK 15: ŠEST ZPŮSOBŮ TRANSPORTU HMOTY MEZI ČÁSTICEMI [41]	25
OBRÁZEK 16: VLEVO SCHÉMA DIFRAKCE [46], VPRAVO RENTGENOVÝ DIFRAKTOMETR EMPYREAN OD FIRMY PANALYTICAL[45]	27
OBRÁZEK 17: PŘÍSTROJ SYMPATEC HELOS KR PRO MĚŘENÍ LASEROVÉ DIFRAKCE.....	28
OBRÁZEK 18: ŽÁROVÝ MIKROSKOP HESSE INSTRUMENTS EM-201	29
OBRÁZEK 19: SCHÉMA CITRÁTOVÉ METODY	32
OBRÁZEK 20: VLEVO ČIRÝ RŮŽOVÝ GEL PO ODPAŘENÍ VODY, VPRAVO GEL PO 12 HODINÁCH NA 200 °C, SPÁLENÁ ORGANICKÁ SLOŽKA, JEMNÝ ČERNÝ KERAMICKÝ PRÁŠEK	33
OBRÁZEK 21: SCHÉMA GLYCINOVÉ METODY	34
OBRÁZEK 22: VLEVO ODPAŘENÝ GEL, VPRAVO ČERNÝ KERAMICKÝ PRÁŠEK PO EXOTERMICKÉ REAKCI	35
OBRÁZEK 23: SCHÉMA VYSOKOTEPLTNÍ TUHOFÁZOVÉ REAKCE.....	36
OBRÁZEK 24: XRD SPEKTRUM PRO PRÁŠEK PŘIPRAVENÝ CITRÁTOVOU METODOU, ČERNÁ KŘIVKA JE VÝSLEDKEM MĚŘENÍ PRO PRÁŠEK PO PYROLÝZE NA 200 °C PO DOBU 12 HODIN, ČERVENÁ PO KALCINACI NA 900 °C PO DOBU DVOU HODIN	37
OBRÁZEK 25: XRD SPEKTRUM PRO PRÁŠEK PŘIPRAVENÝ GLYCINOVOU METODOU, ČERNÁ KŘIVKA REPREZENTUJE PRÁŠEK IHNEDE PO EXOTERMICKÉ REAKCI, ČERVENÁ PO KALCINACI NA 900 °C PO DOBU DVOU HODIN	37
OBRÁZEK 26: XRD SPEKTRUM PRO PRÁŠEK PŘIPRAVENÝ VYSOKOTEPLTNÍ TUHOFÁZOVOU REAKCÍ, ČERNÁ KŘIVKA PO PRVNÍ KALCINACI NA 900 °C PO DOBU DVOU HODIN, ČERVENÁ PO DRUHÉ KALCINACI ZA STEJNÝCH PODMÍNEK	38

OBRÁZEK 27: DISTRIBUCE VELIKOSTI ČÁSTIC PRO VZOREK KERAMICKÉHO PRÁŠKU PŘIPRAVENÉHO VYSOKOTEPLTNÍ TUHOFÁZOVOU REAKCÍ.....	39
OBRÁZEK 28: DISTRIBUCE VELIKOSTI ČÁSTIC PRO VZOREK KERAMICKÉHO PRÁŠKU PŘIPRAVENÉHO CITRÁTOVOU METODOU.....	40
OBRÁZEK 29: DISTRIBUCE VELIKOSTI ČÁSTIC PRO VZOREK KERAMICKÉHO PRÁŠKU PŘIPRAVENÉHO GLYCINOVOU METODOU.....	40
OBRÁZEK 30: SNÍMKY Z ELEKTRONOVÉHO RASTROVACÍHO MIKROSKOPU PRO VZOREK PRÁŠKU PŘIPRAVENÉHO TUHOFÁZOVOU REAKCÍ. NAHOŘE ZVĚTŠENÍ 5 000X, DOLE 10 000X	42
OBRÁZEK 31: GRAFICKY VYHODNOCENÁ VELIKOST ČÁSTIC, VYSOKOTEPLTNÍ TUHOFÁZOVÁ REAKCE, 10 000X ZVĚTŠENO	43
OBRÁZEK 32: ELEKTRONOVÉ SPEKTRUM PRO VZOREK KERAMICKÉHO PRÁŠKU PŘIPRAVENÉHO TUHOFÁZOVOU REAKCÍ.....	43
OBRÁZEK 33: SNÍMKY Z ELEKTRONOVÉHO RASTROVACÍHO MIKROSKOPU PRO VZOREK PRÁŠKU PŘIPRAVENÉHO CITRÁTOVOU METODOU. NAHOŘE ZVĚTŠENÍ 10 000X, DOLE 5 000X.....	44
OBRÁZEK 34: GRAFICKY VYHODNOCENÁ VELIKOST ČÁSTIC, CITRÁTOVÁ METODA, 10 000X ZVĚTŠENO.....	44
OBRÁZEK 35: ELEKTRONOVÉ SPEKTRUM PRO KERAMICKÝ PRÁŠEK PŘIPRAVENÝ CITRÁTOVOU METODOU	45
OBRÁZEK 36: SNÍMKY Z ELEKTRONOVÉHO RASTROVACÍHO MIKROSKOPU PRO VZOREK PRÁŠKU PŘIPRAVENÉHO GLYCINOVOU METODOU. NAHOŘE ZVĚTŠENÍ 5 000X, DOLE 10 000X	45
OBRÁZEK 37: GRAFICKY VYHODNOCENÁ VELIKOST ČÁSTIC, GLYCINOVÁ METODA, 10 000X ZVĚTŠENO	46
OBRÁZEK 38: ELEKTRONOVÉ SPEKTRUM PRO KERAMICKÝ PRÁŠEK PŘIPRAVENÝ GLYCINOVOU METODOU	46
OBRÁZEK 39: TEPELNĚ DEGRADOVANÉ VZORKY PO ŽÁROVÉ MIKROSKOPII (ZLEVA GLYCINOVÁ METODA, CITRÁTOVÁ METODA A VYSOKOTEPLTNÍ TUHOFÁZOVÁ REAKCE)	47
OBRÁZEK 40: ANALÝZA VZORKU PŘIPRAVENÉHO CITRÁTOVOU METODOU. NAHOŘE ZÁVISLOST VELIKOSTI PLOCHY VZORKU NA TEPLOTĚ A DOLE DERIVACE PŮVODNÍ KŘÍVKY, PÍKY ZNAČÍ VÝZNAMNÉ TEPLTNÍ BODY.....	48
OBRÁZEK 41: ANALÝZA VZORKU PŘIPRAVENÉHO GLYCINOVOU METODOU. NAHOŘE ZÁVISLOST VELIKOSTI PLOCHY VZORKU NA TEPLOTĚ A DOLE DERIVACE PŮVODNÍ KŘÍVKY, PÍKY ZNAČÍ VÝZNAMNÉ TEPLTNÍ BODY.	49
OBRÁZEK 42: ANALÝZA VZORKU PŘIPRAVENÉHO VYSOKOTEPLTNÍ TUHOFÁZOVOU REAKCÍ. NAHOŘE ZÁVISLOST VELIKOSTI PLOCHY VZORKU NA TEPLOTĚ A DOLE DERIVACE PŮVODNÍ KŘÍVKY, PÍKY ZNAČÍ VÝZNAMNÉ TEPLTNÍ BODY.....	50
OBRÁZEK 43: VÝSLEDKY TGA PRO VYSOKOTEPLTNÍ TUHOFÁZOVOU REAKCI.	51
OBRÁZEK 44: VÝSLEDKY TGA PRO CITRÁTOVOU METODU.....	52
OBRÁZEK 45: VÝSLEDKY TGA PRO GLYCINOVOU METODU.	53
OBRÁZEK 46: NAHOŘE VLEVO OŘÍZNUTÉ NALISOVANÉ TABLETY, VPRAVO LAMINÁRNÍ DEFEKT NA NALISOVANÉ NESLINUTÉ TABLETĚ. DOLE TĚŽ LAMINÁRNÍ DEFEKT NA NALISOVANÉ NESLINUTÉ TABLETĚ (FOTOGRAFIE S DEFEKTY ZVĚTŠENY 10X).....	54
OBRÁZEK 47: POROVNÁNÍ HUSTOT SLINUTÝCH VZORKŮ PO 2 HODINÁCH A 12 HODINÁCH S TEORETICKOU HODNOTOU HUSTOTY PRO ČISTOU FÁZI $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	55
OBRÁZEK 48: VZORKY PŘIPRAVENÉ Z PRÁŠKU SYNTETIZOVANÉHO CITRÁTOVOU METODOU, SLINOVANÉ 2 HODINY NA 1150 °C, VLEVO ZVĚTŠENÍ 5000 X, VPRAVO 1000X, NAHOŘE VZORKY LISOVANÉ BEZ POUŽITÍ POJIVA, DOLE S POJIVEM	57
OBRÁZEK 49: VZORKY PŘIPRAVENÉ Z KERAMICKÉHO PRÁŠKU SYNTETIZOVANÉHO GLYCINOVOU METODOU, 2 HODINY SLINOVÁNÍ NA 1150 °C, VLEVO ZVĚTŠENÍ 5000 X, VPRAVO 1000 X, NAHOŘE VZORKY LISOVANÉ BEZ POJIVA, DOLE S POJIVEM.....	58
OBRÁZEK 50: VZORKY PŘIPRAVENÉ Z PRÁŠKU SYNTETIZOVANÉHO TUHOFÁZOVOU REAKCÍ, VLEVO ZVĚTŠENÍ 5000 X, VPRAVO 1000 X, NAHOŘE VZORKY LISOVANÉ BEZ POUŽITÍ POJIVA, DOLE S POJIVEM	58
OBRÁZEK 51: CITRÁTOVÁ METODA, 12 HODIN SLINOVÁNÍ NA 1150 °C, VLEVO ZVĚTŠENÍ 5000 X, VPRAVO 1000 X	59
OBRÁZEK 52: GLYCINOVÁ METODA, 12 HODIN SLINOVÁNÍ NA 1150 °C, VLEVO ZVĚTŠENÍ 5000 X, VPRAVO 1000 X	59
OBRÁZEK 53: SSR, 12 HODIN SLINOVÁNÍ NA 1150 °C, VLEVO ZVĚTŠENÍ 5000 X, VPRAVO 1000 X	60
OBRÁZEK 55: ELEKTRONOVÉ SPEKTRUM PRO TABLETY Z PRÁŠKU PŘIPRAVENÉHO CITRÁTOVOU METODOU, SPEKTRUM 15 (A) POPISUJE SVĚTLOU (TĚŽŠÍ OBLAST) A SPEKTRUM 16 (B) TMAVOU OBLAST.....	61
OBRÁZEK 54: CITRÁTOVÁ METODA - BSE SPEKTRUM, 12 HODIN SLINOVÁNÍ NA 1150 °C	61
OBRÁZEK 57: ELEKTRONOVÉ SPEKTRUM PRO TABLETY Z PRÁŠKU PŘIPRAVENÉHO GLYCINOVOU METODOU, SPEKTRUM 9 (A) POPISUJE SVĚTLOU (TĚŽŠÍ OBLAST) A SPEKTRUM 11(B) TMAVOU OBLAST.....	62
OBRÁZEK 56: GLYCINOVÁ METODA - BSE SPEKTRUM, 12 HODIN SLINOVÁNÍ NA 1150 °C	62
OBRÁZEK 59: ELEKTRONOVÉ SPEKTRUM PRO TABLETY Z PRÁŠKU PŘIPRAVENÉHO VYSOKOTEPLTNÍ TUHOFÁZOVOU REAKCÍ, SPEKTRUM 5 (A) POPISUJE SVĚTLOU (TĚŽŠÍ OBLAST) A SPEKTRUM 6 TMAVOU OBLAST (B)	63

OBRÁZEK 58: VYSOKOTEPLTNÍ TUHOFÁZOVÁ REAKCE - BSE SPEKTRUM, 12 HODIN SLINOVÁNÍ NA 1150 °C	63
OBRÁZEK 60: VÝVOJ KRYSTALOVÉ STRUKTURY PRO KERAMICKÝ PRÁŠEK PŘIPRAVENÝ CITRÁTOVOU METODOU.	64
OBRÁZEK 61: VÝVOJ KRYSTALOVÉ STRUKTURY PRO KERAMICKÝ PRÁŠEK PŘIPRAVENÝ GLYCINOVOU METODOU	65
OBRÁZEK 62: VÝVOJ KRYSTALOVÉ STRUKTURY PRO KERAMICKÝ PRÁŠEK PŘIPRAVENÝ VYSOKOTEPLTNÍ TUHOFÁZOVOU REAKCÍ.	65
OBRÁZEK 63: HODNOTY ODPORU PRO JEDNOTLIVÉ VZORKY	66

Seznam použitých zkratk

SEM	Rastrovací elektronový mikroskop (z <i>angl. scanning electron microscope</i>)
SE	Detekce sekundární elektronů
BSE	Detekce odražených elektronů (z <i>angl. Back-scatter electron</i>)
XRD	Rentgenová difrakční analýza (z <i>angl. X-ray diffraction</i>)
TE vlastnosti	Termoelektrické vlastnosti
TGA	Termogravimetrická analýza

Příloha 1

XRD spektra pro jednotlivé vzorky. AJ 14 se spektrum pro glycinovou metodu, AJ 60 pro vzorek připravený citrátovou metodu a AJ 70 vzorek připravený vysokoteplotní tuhofázovou reakcí. Další spektra jsou popsána danou metodu a přítomností nebo nepřítomností pojiva. Jedná se o vzorky slinutých tablet.